HAL
open science

Etude d'un élastomère chargé de la nanostucture au macro-comportement

Aurélie Jean

To cite this version:

Aurélie Jean. Etude d'un élastomère chargé de la nanostucture au macro-comportement. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009. Français. NNT : 2009ENMP1601 . pastel-00005215

HAL Id: pastel-00005215

https://pastel.hal.science/pastel-00005215

Submitted on 16 Jun 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ED n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité Sciences et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Aurélie JEAN

le 19 Février 2009

Étude d'un élastomère chargé, de la nanostructure au macro-comportement.

Directeurs de thèse : Dominique Jeulin et Samuel Forest

Jury

Philippe PILVIN	Président	Université de Bretagne-Sud, France
Philippe PILVIN	Rapporteur	Université de Bretagne-Sud, France
Christian REY	Rapporteur	ENS-Cachan, France
Peter WRIGGERS	Examinateur	Leibniz Universitaet Hannover, Allemagne
Andreas WIEGMANN	Examinateur	Fraunhofer ITWM, Allemagne
Régis SCHACH	Examinateur	Centre de Technologie de Michelin, France
Samuel FOREST	Directeur de Thèse	MINES ParisTech, France
Dominique JEULIN	Directeur de Thèse	MINES ParisTech, France

À mes grands-parents,
Albert et Hélène JEAN.

Je souhaite remercier, en premier lieu, l'ensemble des membres de mon jury pour avoir accepté de contribuer à l'évaluation de mon travail de thèse et M. Philippe Pilvin d'en avoir accepté la présidence.

Je remercie Messieurs Philippe Pilvin et Christian Rey pour leurs rapports complets et intéressants. Je vous remercie, personnellement, pour les discussions que nous avons eues avant et après la soutenance, et qui, je l'espère sincèrement, ne s'arrêteront pas à la réception de mon manuscrit définitif.

Je remercie Messieurs Andreas Wiegmann et Peter Wriggers pour avoir examiné mon travail de thèse. Ce fut un honneur réel pour moi d'échanger avec vous sur mes travaux et j'espère, là encore, que nos discussions continueront au détour d'une prochaine rencontre...

Ce travail est avant tout un travail d'équipe, et je souhaite passer les lignes qui suivent à insister sur ce point :

Je remercie mes directeurs Dominique Jeulin et Samuel Forest.

- Je vous remercie Dominique, pour votre aide précieuse en morphologie mathématique. J'ai particulièrement apprécié votre dynamisme, et votre grande réactivité face à toutes mes interrogations et tous mes problèmes. Je vous remercie de m'avoir transmis votre rigueur de travail qui m'a été utile pour mener correctement cet ambitieux projet. Les portes du Centre de Morphologie Mathématique m'ont toujours été grandes ouvertes, et je tiens à souligner l'accueil chaleureux que j'ai toujours eu autant par vous-même que par les thésards et post-docs.

- Je te remercie Samuel, pour tout ce que tu m'as appris. Je pense sincèrement que tu représentes à toi seul les mots « formation par la recherche ». Tu m'as appris à correctement réfléchir sur un problème ouvert, à m'organiser en conséquence, à aller chercher les informations nécessaires... Tu m'as également appris à rédiger « sans blabla » (je te site), sujet-verbe-complément, telle est ta devise pour faire passer le plus clairement possible un message en évitant les naïvetés et paraphrases qui rendent en général les documents lourds à lire. Ton dynamisme et ton enthousiasme m'ont beaucoup inspirée et je crois pouvoir écrire que tu m'as fait mûrir scientifiquement durant ces trois dernières années. MERCI !!! *ce mot suffit à lui même*

Je remercie également Jean-Michel Favrot représentant la société Michelin, partenaire de ma thèse. La société Michelin, à laquelle j'ai appartenu, est une belle société qui m'a toujours bien accueillie. Je te remercie Jean-Michel pour les nombreuses discussions qui m'ont fait profondément avancer dans la compréhension des phénomènes physiques dans les élastomères chargés. Je remercie également l'ensemble des personnes qui sont intervenues de près ou de loin dans cet ambitieux projet : tous les membres de ton équipe, chercheurs, ingénieurs et techniciens, et spécialement Régis Schach qui a participé à la coordination du projet et qui a accepté de représenter la société Michelin au sein de mon jury ; Julien Berriot, Marc Couty, Ali Rezgui et leur équipe respective ...

Je remercie également l'ensemble des personnes qui m'ont aidée à avancer tout au long de ces trois années : Franck N'Guyen pour m'avoir appris tout ce que je sais à l'heure actuelle dans l'utilisation et l'implémantation des outils de morphologie mathématique (tu m'as réconciliée avec Matlab), Francois Willot pour tes calculs par FFT ; Stéphane Quillici et

Frédéric Feyel pour m'avoir soutenu dans mes calculs intensifs ! ; Grégory Sainte Luce et Olivier Delhomme sans qui le cluster de calcul ne fonctionnerait pas ; Valérie Mounoury pour m'avoir formé en début de thèse à la philosophie du Maillage et au développement de Mailleur dans ZéBuLoN ; l'équipe VAL (Stéphane Quilici, Farida Azzouz, Laurent Jeanfaivre et Nikolay Osipov) pour votre soutien inconditionnel aux thésards dans l'utilisation du code ZéBuLoN ; Françoise Di Rienzo qui a été la première à me former sur ZéBuLoN et à qui on doit l'organisation bi-annuelle du Club ZéBuLoN. Merci, tu n'imagines pas à quel point cela m'a aidée ! ! ; Lucien Laiarinandrasana qui m'a aidé à comprendre chaque jour un peu plus les mystères des élastomères chargés, ton soutien m'a été précieux ...

Je remercie également les deux équipes avec lesquelles j'ai interagi, COCAS (Comportement et Calculs de Structures) et MM (Mécanique des Matériaux). Un clin d'oeil particulier vers la salle calcul qui a été pour moi un lieu d'enrichissement scientifique et personnel où les idées et cafés s'échangent... merci à vous tous : Georges Cailletaud, David Ryckelynck, Jacques Besson, Jérome Crépin, Henry Proudhon et Laurent Corté (MERCI pour le Journal Club, quelle belle et riche idée !) et tant d'autres...

Je remercie l'ensemble de l' équipe administrative et plus particulièrement mes deux Véros préférées (On a bien rigolé !) et Catherine (merci pour ton bonjour quotidien ! !).

Merci à tous les membres de l'atelier ! ! j'adore l'humanité qui se dégage de cet endroit.. merci à Jean-Pierre, Christophe (promis je marche de profil...), Julien, Franck, René, JoJo... vous allez me manquer Messieurs.

Merci à Odile dont le dévouement sans égal m'a souvent permis de trouver des articles parfois introuvables !

Un grand merci à Monsieur Pineau. J'ai adoré discuter avec vous les dimanches matins au laboratoire autour d'un café, sur des thèmes toujours aussi passionnants. Votre passion est contagieuse, merci... Je viens d'achever la lecture du livre qui retrace l'histoire de « Zarafa », quand prenons nous notre prochain café ? J'ai plein de choses à vous dire...

Un merci à tous mes professeurs de l'Université Pierre et Marie Curie et de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan. Un clin d'oeil tout particulier à Mme Lucile Julien et Jean-Pierre Chestier (Professeurs de Physique à Paris VI) qui m'ont donné envie de faire des sciences et de la recherche. Je me souviendrai toujours de votre soutien, de votre reconnaissance et de vos conseils...

Merci à tous les copains du Centre des Matériaux : Flo (j'adore ton humour ! ! Merci d'avoir été à mes côtés...), Nikolay Osipov (mon russe préféré !), Francky (mon ami du sud-est asiatique mais PARISIEN avant tout !), Kamel Madi (qui m'a demandé de le remercier... ;-)), JuJu (Merci, tu sais pourquoi...), JD et Marc (vous êtes de vrais amis ! ! j'adore votre compagnie ! !), Loïc (nos discussions à 7h30 du matin me manqueront) ; Valérie, Francoise et Farida (merci les filles pour votre générosité !, sans vous les petits déjeuners en salle calcul n'existeraient pas)
Tous les thésards de ma promotion : Elodie, Trung, Cédric, Arnaud, Guillaume B. (super le DEPOS en 2007 ! !), Guillaume A. ... mais aussi Jean-Yves (quand nous invites tu en Martinique ?), Haidon (ton porte bonheur a bien fonctionné !), Mélis (Courage !), Benoît (Merci Monsieur Feynman), Tony, Ozgur, Vlad (merci pour les photos !), Serguei, Baram... Clémence (sèche tes larmes... ;-))... Et tous ceux que je n'ai pas cités... vous êtes trop nombreux ! ! !

Je remercie « Les versaillaises à moustache » un groupe de rock-punk-yéyé qui grandit, grandit... et qui a occupé mon fond d'écran d'ordinateur pendant plus d'un an. Je remercie plus particulièrement mes copains Jean-Yves et Albane qui se sont déplacés aux Mines ce 19 février, merci pour votre soutien inconditionnel !!!
Merci aussi à SpongeBob, tu as été un ami fidèle pendant 3 ans en m'accompagnant dans chacun de mes cafés... (Merci Jean-Yves de m'avoir rendu mon DVD...)

Merci à Étienne pour la convivialité et l'accueil que l'on trouve dans ton restaurant *« Le Bon Coin »* dans le 14eme à Paris, (ton champagne est toujours aussi bon !)

Je remercie également mes amis et mes proches qui n'ont pas pu venir ce 19 février mais qui ont, en quelque sorte, chacun dans leur mesure, contribué à l'aboutissement de ce travail.

****

Plus que tout je remercie ma famille qui m'a toujours soutenue dans mes choix de parcours et a toujours su me donner du réconfort quand j'en avais besoin. Le plus grand des merci est pour mes grand-parents qui m'ont tout donné, ma grand-mère était à ma soutenance mais mon grand-père n'était pas loin...
Merci à ma cousine Carine et mon cousin Didier d'être venus à ma soutenance pour représenter comme il se doit l'air marin de notre chère Bretagne (merci Carine pour les Kouign-amanns), cela m'a fait extrêment plaisir !!

Je remercie également Zerf et Light d'être venus assister à ma soutenance, vous avez été d'un grand soutien, merci pour les petits plats qui ont su réchauffer nos petits cœurs à Martin et moi quand nous en avions besoin...
Merci également à Raïf et Kenza de nous soutenir Martin et moi (le Ruinart était délicieux...).

Enfin je remercie mon compagnon, mais également mon meilleur ami, Martin Hautefeuille. On a souffert, on a tenu bon, on a serré les dents tout du long, et on a franchi la ligne ensemble... *tout simplement.*

« Un sot savant est sot plus qu'un sot ignorant. »

Molière, Extrait de *Les femmes savantes.*

Table des matières

partie A Introduction générale **1**

I Introduction **5**

II Comportement mécanique et microstructure **7**
II.1 Les matériaux hétérogènes 9
II.1.1 Notion d'échelles 9
II.1.2 La mécanique multi-échelles 10
II.2 Comportement mécanique des élastomères chargés 11
II.2.1 Généralités 11
II.2.2 Essais au viscoanalyseur 13
II.2.3 Mesures de résistivité 20
II.3 Les élastomères chargés 22
II.3.1 Les polymères 22
II.3.2 Les charges de noir de carbone 23
II.3.3 La percolation 25
II.3.4 Interaction Elastomère/Charge 25

partie B Modélisation de la microstructure **27**

III Observation et caractérisation **31**
III.1 Observation et identification de la microstructure 32
III.1.1 Observations MET 32
III.1.2 Eléments de la microstructure 33
III.2 Segmentation des images MET 33
III.2.1 Notions générales 33
III.2.2 Mise en œuvre 35
III.3 Caractérisation morphologique 38
III.3.1 Notions générales 38
III.3.2 Mise en œuvre 40

IV Modélisation et Identification **47**
IV.1 Modélisation de la microstructure 48
IV.1.1 Processus ponctuel de Poisson 48
IV.1.2 Schéma booléen 48
IV.1.3 Modèle à trois échelles 49
IV.1.4 Correction d'épaisseur 52
IV.2 Méthode d'identification des paramètres du modèle 54
IV.2.1 Algorithme d'identification 54
IV.2.2 Ajustement analytique (I) 55

IV.2.3 Optimisation numérique (II) 57

V Amélioration et validation 63
V.1 Amélioration du modèle morphologique 64
V.1.1 Diminution de l'erreur sur la courbe d'ouverture 64
V.1.2 Diminution de l'erreur sur la courbe de fermeture 81
V.2 Validation du modèle morphologique 84
V.2.1 Mesures de fractions de surface connectées (percolation locale) 84
V.2.2 Mesures de proportion d'échantillons percolants (percolation globale) 93

partie C Calculs de microstructures par éléments finis 97

VI Homogénéisation 101
VI.1 Techniques d'homogénéisation 103
VI.1.1 Les méthodes analytiques 103
VI.1.2 Les méthodes numériques 103
VI.2 Bornes et Estimations 105
VI.2.1 Estimations des propriétés élastiques 105
VI.2.2 Bornes du premier ordre : Voigt et Reuss 106
VI.2.3 Bornes du second ordre : Hashin-Shtrikman (1963) 107
VI.2.4 Bornes du troisième ordre 107
VI.2.5 Bornes de la conductivité électrique 110
VI.2.6 Données expérimentales 110
VI.3 Les conditions aux limites 112
VI.3.1 Calcul d'élasticité linéaire 112
VI.3.2 Calcul électrique 114
VI.4 Homogénéisation périodique 116
VI.4.1 Généralités - rappel 116
VI.4.2 Description de la cellule 116
VI.4.3 Propriétés élastiques 121
VI.4.4 Propriétés électriques 129
VI.5 Facteur d'amplification 130
VI.5.1 Formule de Christensen 130
VI.5.2 Motif morphologique 133

VII Maillages de microstructures représentatives 145
VII.1 Méthodes de génération de maillages 146
VII.1.1 Représentation de l'interface 146
VII.1.2 Maillage de l'interface 150
VII.1.3 Maillage volumique 158
VII.2 Exemple - simulation de 5000 particules 160

VIII Calcul parallèle 163
VIII.1 Introduction 165
VIII.2 Les méthodes de décomposition de domaines 165
VIII.2.1 Le problème mécanique 165
VIII.2.2 Le problème décomposé et discrétisé 166
VIII.2.3 La méthode primale 167

VIII.2.4 La méthode duale 169
VIII.3 Présence d'hétérogénéités avec un fort contraste 170
VIII.3.1 Conditionnement de la matrice du complément de Schur duale 170
VIII.3.2 Détection des modes rigides 174
VIII.4 Application aux microstructures d'élastomères chargés 175
VIII.4.1 Influence des conditions aux limites et du contraste sur l'erreur du calcul FETI 175
VIII.4.2 Influence des conditions aux limites et du contraste sur les propriétés apparentes 179

IX Calcul des propriétés apparentes et effectives 183
IX.1 Estimation des propriétés effectives 184
IX.1.1 Volume Elementaire Représentatif 184
IX.1.2 Stratégie de calcul 185
IX.1.3 Résultats du module de cisaillement et de la conductivité électrique 189
IX.2 Estimation de la portée intégrale et taille de VER 200
IX.2.1 Principe 200
IX.2.2 Estimation de la portée intégrale 201
IX.3 Analyse des champs locaux 204

X Discussion 209
X.1 Prédiction des propriétés effectives 210
X.1.1 Sur-estimation des propriétés 210
X.1.2 Origines possibles 210
X.2 Calcul des propriétés effectives par FFT 212
X.2.1 Les conditions aux limites périodiques 212
X.2.2 Les calculs de champs par transformée de Fourier 212
X.3 Prédiction des effets de microstructures sur les propriétés effectives 215
X.3.1 Rappel des effets de microstructures 215
X.3.2 Effet du temps de mélangeage 215
X.3.3 Calculs à envisager 219

A Le viscoanalyseur 233

B Images MET et Segmentation 235

C Moments statistiques 255

D Résultats d'identification 265

E Méthode de périodisation d'un maillage d'une microstructure aléatoire 267

Première partie

Introduction générale

La première partie consacrée à l'introduction générale constitue les deux premiers chapitres du mémoire. Dans le premier chapitre (Chapitre I), on replace le contexte industriel et scientifique de la thèse. Le second chapitre (Chapitre II) précise la problématique liée aux élastomères chargés en noir de carbone. Il s'attache à décrire leurs propriétés macroscopiques et les relations éventuelles avec leurs microstructures. Pour cela, on s'appuie sur des essais mécaniques pour une série d'échantillons choisis en accord avec la société Michelin. En résumé, cette partie présente les différents points qui devront être abordés pour l'*étude d'un élastomère chargé : de sa nanostructure à son macro-comportement.*

Chapitre -I-

Introduction

Contexte industriel

Les pneumatiques sont des structures composites constituées d'enchevêtrements de fibres textiles et métalliques enrobées dans une gomme caoutchoutique. Cette dernière est issue du mélange d'élastomère et de renforts de noir de carbone et de silice, auxquels ont ajoutés divers adjuvants.

Le processus de fabrication de cette gomme influe sur ses propriétés mécaniques. En particulier, la quantité de renforts ; la durée et la vitesse de mélangeage ont un rôle prépondérant dans la conception et le dimensionnement du mélange.

Dans la réalisation d'un pneumatique, on définit un processus de fabrication de gomme selon les propriétés mécaniques visées. Cette démarche est actuellement principalement empirique. Mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu, permettrait d'obtenir de nouvelles méthodes de conception. Les milieux industriel et scientifique s'accordent majoritairement à penser que l'étude de la microstructure des mélanges est une voie à explorer. Cette idée est largement motivée par la dynamique actuelle en Sciences des Matériaux, qui consiste à considérer le matériau comme une structure multi-échelles.

La société Michelin s'intéresse de près à cette approche et a déjà mené une étude sur l'impact des conditions de mélangeage sur la microstructure, dans le cadre de la thèse de G. Pécastaing [Pécastaings, 2005]. Il en a résulté une caractérisation morphologique tridimensionnelle de la microstructure, qui a permis de quantifier les effets des conditions de mélangeage.

Dans la présente thèse, il s'agit d'exprimer les effets de la microstructure de ce nanocomposite sur ses propriétés macroscopiques en petite déformation pour un comportement élastique linéaire de l'élastomère. Cette thèse, financée par la société Michelin dans le cadre d'un contrat CIFRE[1], a été menée conjointement au Centre de Morphologie de Mathématique et au Centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt, deux laboratoires de Mines ParisTech.

[1] Convention Industrielle de Formation par la REcherche

Démarche scientifique

Pour s'attaquer à cette étude, on choisit de simplifier le problème en étudiant un élastomère chargé en noir de carbone uniquement. La démarche scientifique adoptée se veut assez générale pour pouvoir être utilisée pour une large gamme de matériaux. Elle se base sur une approche numérique de la mécanique multi-échelles des matériaux hétérogènes qui est le calcul d'homogénéisation de microstructures. On retient ici deux étapes :

Modélisation de la microstructure

On souhaite établir un modèle mathématique de représentation de la morphologie de la microstructure. Pour modéliser le plus fidèlement la microstructure, on identifiera le modèle à partir de l'analyse d'images de microscopie à transmission de l'élastomère chargé. Le but est d'être capable de simuler des microstructures réalistes du point de vue morphologique.

Calculs de microstructures par éléments finis

La méthode de résolution retenue est celle des éléments finis avec des conditions aux limites spécifiques aux techniques d'homogénéisation. On cherchera plus précisément à déterminer les propriétés effectives, macroscopiques de la gomme. Pour cela, on doit chercher une taille représentative de la microstructure simulée, pour la propriété estimée par le calcul par éléments finis. On parle de Volume Elémentaire Représentatif (VER).

Organisation du mémoire

On a choisi d'organiser le mémoire en trois parties distinctes structurées en chapitres. Une première partie, *Introduction générale* a l'ambition, entre autres, d'introduire la problématique autour de laquelle on a décidé d'axer les travaux (*chapitre II*). La seconde partie, *Modélisation de la microstructure* présente la méthode retenue pour modéliser et simuler la morphologie réelle de la microstructure des élastomères chargés. La troisième et dernière partie, *Calculs de microstructures* s'intéresse au calcul par éléments finis de microstructures d'élastomères chargés.

Chapitre -II-

Comportement mécanique et microstructure

Le but de ce chapitre est de décrire le mieux possible la problématique multi-échelle des élastomères chargés en s'intéressant aux deux principaux acteurs : la microstructure et le macro-comportement.

Après une introduction sur les matériaux hétérogènes et la notion d'échelles, on présente dans ce chapitre le comportement mécanique des élastomères chargés en soulignant plus précisément l'influence du taux de charges de noir de carbone et de sa dispersion sur la réponse macroscopique du matériau (II.2). On propose ensuite de mieux comprendre l'origine de ces phénomènes macroscopiques en étudiant le matériau à une échelle plus fine et plus exactement à l'échelle de la charge. Pour ce faire, on propose de décrire chacun des constituants mis en jeu ainsi que les phénomènes physiques d'interaction entre ces éléments (II.3).

Contents

II.1 Les matériaux hétérogènes **9**
- II.1.1 Notion d'échelles 9
- II.1.2 La mécanique multi-échelles 10

II.2 Comportement mécanique des élastomères chargés **11**
- II.2.1 Généralités 11
- II.2.2 Essais au viscoanalyseur 13
- II.2.3 Mesures de résistivité 20

II.3 Les élastomères chargés **22**
- II.3.1 Les polymères 22
- II.3.2 Les charges de noir de carbone 23
- II.3.3 La percolation 25

II.1 Les matériaux hétérogènes

II.1.1 Notion d'échelles

La figure II.1 présente quelques échelles caractéristiques associées à des objets portées sur un axe démarrant de l'échelle de l'atome qu'est l'Angström (0.1nm).

En se déplaçant sur cet axe, on est d'abord amené à rencontrer les objets nanométriques jusqu'à une taille de l'ordre du micromètre (10^3nm) tels que les structures de carbone sous formes diverses (nanotubes, particules...) ou encore les précipités dans les aciers, ici cisaillés par le passage d'une ligne de dislocation[1].

A une échelle supérieure de l'ordre de la dizaine de micromètres on fait la connaissance des cellules vivantes qui se trouvent être à la même échelle que les grains des polycristaux[2]. Un bond de plusieurs centaines de nanomètres porte le lecteur dans le milieu des composites dans lequel on parle de fibres ou encore de couches, avec ici un exemple de matériau biphasé tissé[3].

Enfin, le voyage s'arrête à l'échelle de la structure, représentée ici par un pneumatique ou encore une poutre en acier. Mêmes si les échelles encore bien supérieures ne sont pas ici décrites, on ne manquera pas de citer les éléments tels que la croûte terreste ou encore la Terre elle-même à l'échelle de l'Univers.

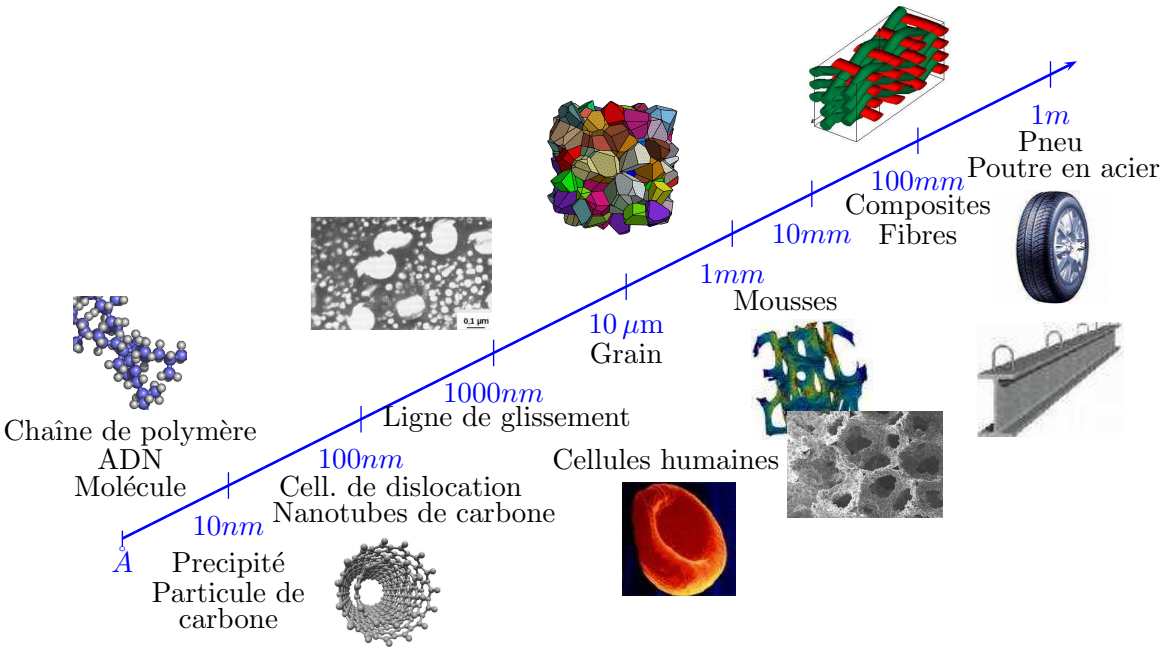


Fig. II.1 – Quelques échelles caractéristiques.

[1] *Source : A. Pineau (Centre des Matériaux - ENSMP ParisTech).*
[2] *Source : C. Gérard (Centre des Matériaux - ENSMP ParisTech).*
[3] *Source : B. Piezel (Centre des Matériaux - ENSMP ParisTech).*

La Science des Matériaux se situe entre le nanomètre et le mètre, en deçà on trouve la physique moléculaire et au delà la mécanique des structures. On admet que les matériaux sont par définition des structures multi-échelles. Ecrit autrement, même s'ils sont considérés comme homogènes à une certaine échelle ; ils présentent, pour la plupart, des sous-structures hétérogènes souvent à l'échelle de la microstructure.

II.1.2 La mécanique multi-échelles

On admettra qu'il existe deux manières de conceptualiser la mécanique des solides, « *le rêve de Laplace et la phénoménologie de Green* »[4].

Pierre Simon Laplace (1749-1827) énonce l'idée selon laquelle la connaissance des forces entre molécules pourrait expliquer n'importe quel phénomène de la nature quelle que soit l'échelle. Cette grande idée a d'ailleurs poussé Claude Navier (1785-1836) et Augustin-Louis Cauchy (1789-1857) à écrire les équations d'équilibre des milieux élastiques selon la philosophie de Laplace.

A contrario, à la même époque, Georges Green (1793-1841) proposa un second concept purement phénoménologique pour établir le comportement d'objets élastiques. Selon cette théorie, on ne voit le problème qu'à une seule échelle qui est celle de l'objet macroscopique étudié, dans laquelle on va chercher à relier les efforts et les déplacements.

Ces deux approches se justifient dans de nombreux cas, on voit clairement les limites de la vision de Laplace. En calcul numérique, on ne peut actuellement pas imaginer calculer un pneumatique, une aube de turbine ou encore une poutre en béton armé à partir d'un calcul moléculaire seul. L'approche de Green est certes plus réaliste ou réalisable mais néanmoins sans le savoir Laplace évoqua, à travers sa théorie, les prémices de la mécanique multi-échelles.

Sans chercher à descendre à l'échelle de la molécule, on imagine tout à fait profiter du caractère multi-échelles des sous-structures d'un matériau pour mieux décrire le comportement de structures à des échelles supérieures. L'idée est de relier ces échelles entre elles, on parle d'homogénéisation lorsque l'on passe d'une échelle à une autre, dans le cas où les échelles sont clairement séparables. C'est ainsi que depuis le milieu du XXeme siècle, avec l'évolution des moyens d'observations microstructurales, la Science des Matériaux prend toute son importance.

On va à présent s'intéresser au comportement mécanique des élastomères chargés en s'appuyant sur des essais réalisés au Centre de Technologie de Ladoux. L'étude de la microstructure des élastomères chargés permettra également de souligner fortement le caractère multi-échelles de ces matériaux et les conséquences sur le comportement macroscopique.

[4] *Cours de Mécanique des Milieux Continus : www.mms2.ensmp.fr*

II.2 Comportement mécanique des élastomères chargés

II.2.1 Généralités

Les élastomères constituent un réseau tridimensionnel formé de longues chaînes plus ou moins enchevêtrées et pontées. Ce réseau va répondre à une sollicitation en déformant ses chaînes avant de retrouver sa forme initiale par l'apparition des forces moléculaires de rappel. On parle d'élasticité entropique, la molécule tend à retrouver son désordre lié au second principe de la thermodynamique (« *L'entropie de l'univers ne cesse d'augmenter* »). L'ajout de charges de noir de carbone modifie ce comportement en limitant la déformation des chaînes. Le comportement d'un élastomère chargé peut être représenté de manière schématique (figure II.2). À déformation modérée ($\varepsilon < 100\%$) la courbe de comportement contrainte/déformation se compose de deux parties, une partie linéaire (I) et une partie non linéaire (II) pour laquelle le module élastique dépend de la déformation. Aux plus grandes déformations ($\varepsilon > 100\%$) on observe un redressement de la courbe et donc du module et éventuellement un effet dit de Mullins dans le cas de charge-décharge. Ce dernier effet ne sera pas traité ici.

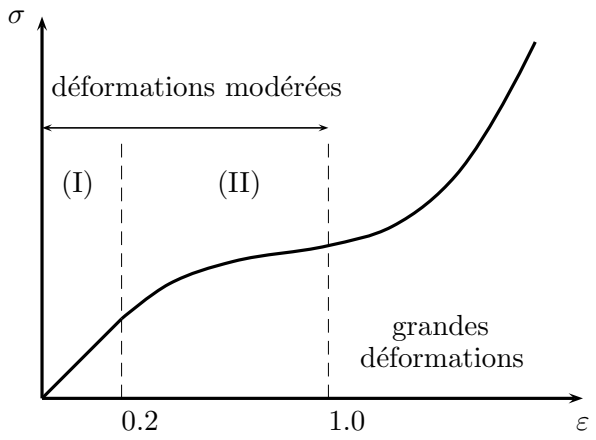


Fig. II.2 – Comportement schématique contrainte/déformation d'un élastomère chargé.

a) Domaine linéaire (I)

Dans le domaine linéaire aux très petites déformations, le module est indépendant de la déformation. Comme pour l'élastomère seul, l'évolution du module élastique d'un élastomère chargé présente trois zones de comportement en fonction de la température ; la zone vitreuse, la zone de transition et le plateau caoutchoutique (figure II.3). Lors de la zone de transition, l'élastomère présente à une température précise une relaxation qui se traduit par une chute du module élastique. Dans ce domaine l'élastomère voit son module élastique augmenter avec le taux de charges de noir de carbone Vv_{NC} (figure II.4).

b) Domaine non linéaire (II)

Dans le domaine non linéaire, le module élastique chute avec la déformation accompagné d'une dissipation d'énergie maximale traduisant la viscoélasticité du matériau (figure II.5). On parle d'effet Payne [Payne, 1962]. L'effet Payne est accentué par la présence de charges de noir de carbone (figure II.5) et est négligeable dans le cas d'un élastomère seul. L'effet Payne trouverait son origine dans les phénomènes d'interaction des charges avec la matrice élastomère à l'échelle microscopique. L'augmentation du taux de charges intensifie le

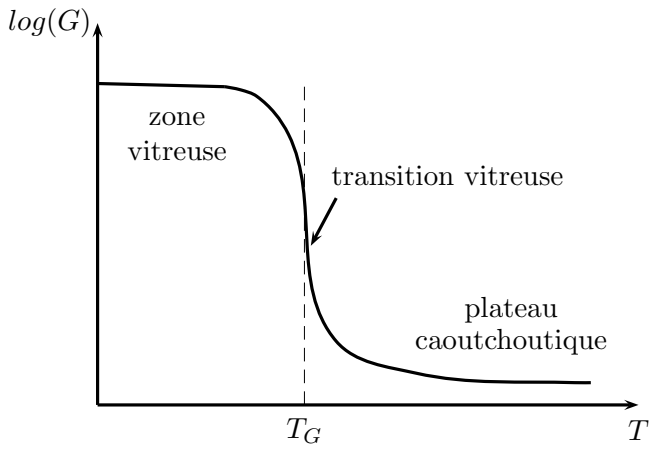


Fig. II.3 – Evolution du module d'élasticité G avec la température T.

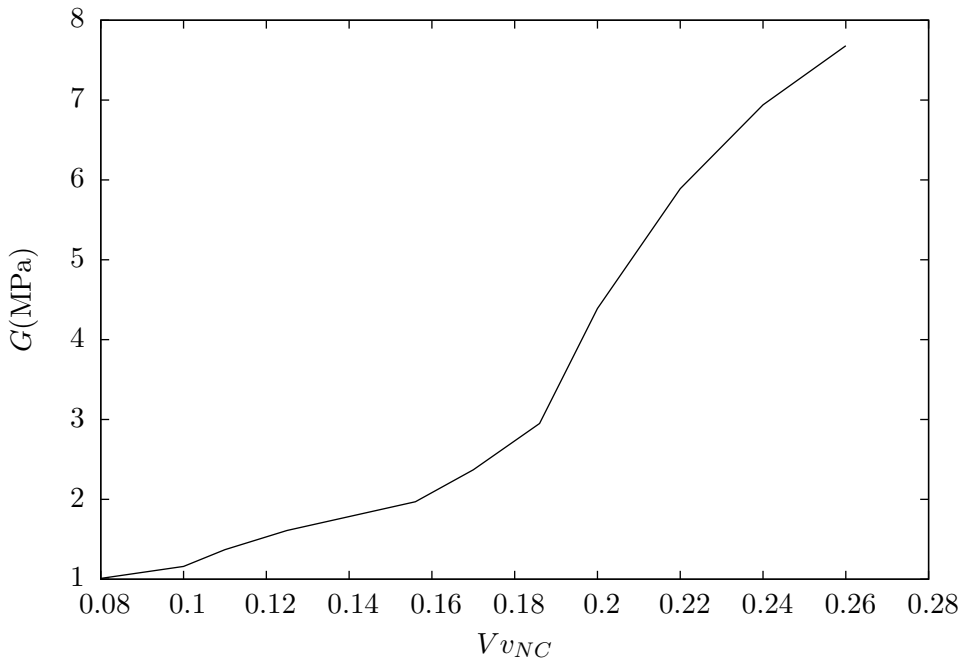


Fig. II.4 – Evolution du module élastique avec le taux de noir de carbone - (Données expérimentales des mélanges de la série A, paragraphe II.2.2).

phénomène par l'augmentation de la surface de contact matrice/charges et le degré de dispersion des charges [Medalia, 1971]. De plus l'élastomère, compactant les renforts, acquiert des propriétés mécaniques particulières selon sa position par rapport à la charge. On verra dans le paragraphe II.3.4 l'importance de distinguer plusieurs zones de la matrice pour comprendre les relations entre la microstructure et le comportement macroscopique de la gomme. Les figures II.5 et II.6, issues de résultats d'essais au viscoanalyseur présentés dans le paragraphe suivant (II.2.2), illustrent la dépendance du module élastique à la déformation respectivement selon le taux de charges (figure II.5) et selon le temps de mélangeage pour un taux constant (figure II.6). La non-linéarité augmente avec la fraction volumique de charges et diminue sur des temps croissants de mélangeage, en améliorant le degré de dispersion des charges dans la

matrice.

L'ensemble de ces remarques laisse à penser que l'étude de la microstructure est nécessaire pour comprendre les phénomènes physiques macroscopiques dans les élastomères chargés.

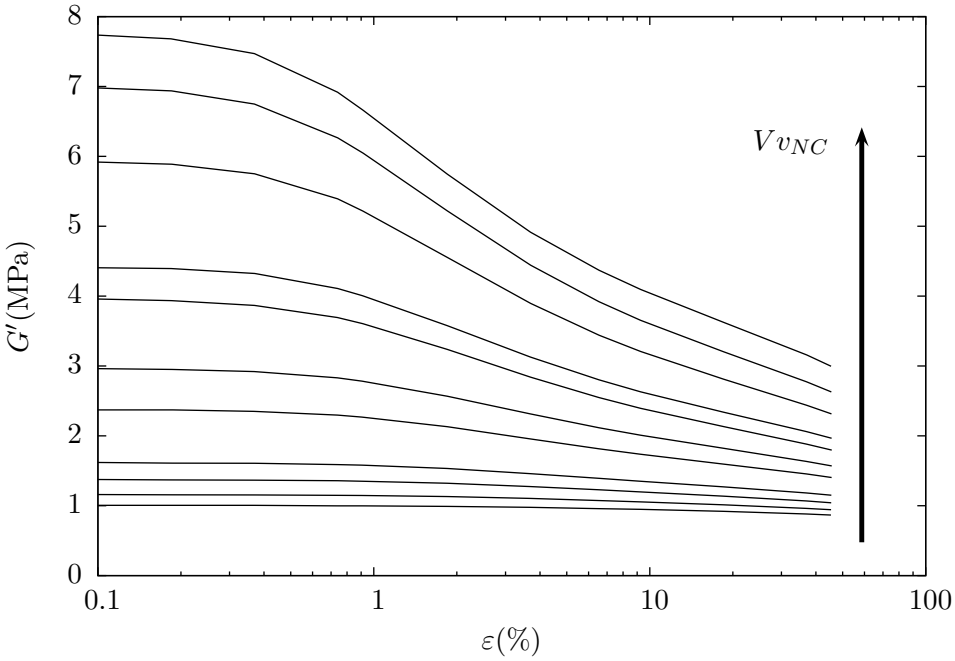


Fig. II.5 – Accentuation de l'effet Payne avec le taux de noir de carbone Vv_{NC}, évolution du module élastique avec la déformation.

II.2.2 Essais au viscoanalyseur

a) Notions générales

L'une des conséquences du caractère viscoélastique des élastomères chargés, décrit précédemment, réside entre autres dans le retard d'apparition des déformations lors de sollicitations. En particulier, soumis à une déformation sinusoïdale, la réponse en contrainte du matériau est également sinusoïdale mais déphasée. La réponse complexe du matériau peut se décomposer en une partie élastique en « phase » et une partie visqueuse en « quadrature ». On récupère ces données via des essais dynamiques effectués au viscoanalyseur.

b) Principe

Lors d'un essai dynamique, l'échantillon est sollicité par un champ de déformation sinusoïdale associé à une contrainte sinusoïdale déphasée d'un angle δ plus ou moins important selon le comportement du matériau. En pratique, le viscoanalyseur permet d'appliquer à un échantillon un déplacement $d(\omega)$ à l'extrémité supérieure et de mesurer la force transmise $F(\omega)$. $F(\omega)$, $d(\omega)$, δ, f sont des grandeurs accessibles à l'aide de capteurs et d'un post traitement des signaux selon une transformée de Fourier. L'annexe présente le schéma de montage d'un viscoanalyseur.

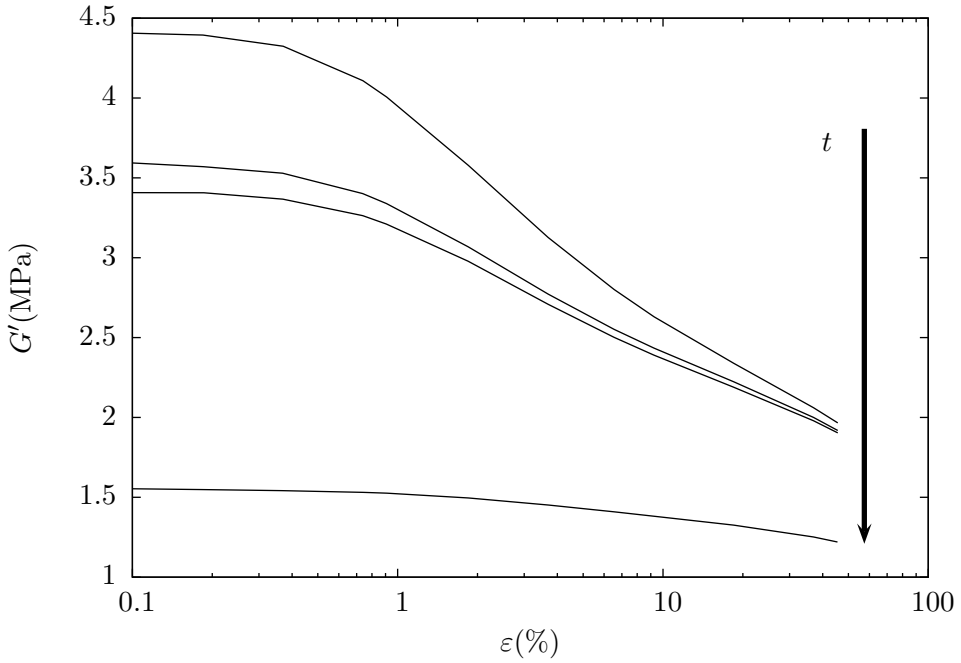


Fig. II.6 – Influence du temps de mélangeage t sur l'effet Payne, évolution du module élastique avec la déformation.

c) Les modules

Parmi l'ensemble des modules accessibles par des essais dynamiques au viscoanalyseur, on distingue les modules complexe, élastique et de perte (tableau II.1). Le module complexe G^* s'écrit comme le rapport de la contrainte dynamique sur la déformation dynamique. De ce module complexe on extrait deux autres modules comme étant les parties réelle et imaginaire que sont le module élastique G' (ou de conservation) qui caractérise la rigidité du matériau dans la partie linéaire et le module de perte G'' qui décrit la dissipation d'énergie et donc le caractère visqueux du matériau. On exploite également très souvent le facteur dit de perte qui est la tangente de l'angle de déphasage δ et qui exprime la capacité d'un matériau à dissiper de l'énergie mécanique en chaleur.

Loi de comportement $\sigma(t) = G^*\epsilon(t)$	Déformation dynamique $\epsilon(t) = \epsilon_B exp(i2\pi ft - \delta)$	Contrainte dynamique $\sigma(t) = \sigma_A exp(i2\pi ft)$
Module complexe $G^* = G' + iG''$	Module élastique/de perte G'/G''	facteur de perte $tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$

Tab. II.1 – Grandeurs caractéristiques d'essais dynamiques.

d) Les essais

Plusieurs mélanges sont ici étudiés. On classe ces mélanges selon quatre séries A, B, C et E qui se distinguent par leur processus de fabrication (temps de mélangeage et éventuellement introduction d'adjuvants au mélange). Pour chacune de ces séries on fait varier la fraction volumique de noir de carbone du mélange. L'ensemble des neuf mélanges (tableau II.2) a été élaboré dans sa totalité au Centre de Technologie de Ladoux (Michelin).

Séries	A	B	C	E
Vv_{NC}	0.08 0.14 0.20	0.14 0.20	0.14 0.20	0.14 0.20
Temps de mélangeage (mn)	5	10	accru	5 + modification

Tab. II.2 – Présentation des mélanges de l'étude

Les mélanges des quatre séries de l'étude (A, B, C et E) ont fait l'objet d'essais dynamiques à une température constante de 20°C à une fréquence de 10Hz qui se sont déroulés au Centre de Technologie de Ladoux. Pour la série A, des mélanges supplémentaires ont été retenus, en tout dix-neuf mélanges ont été testés (tableau II.3). Les échantillons sont des cylindres de 200mm de hauteur et 10mm de diamètre ; trois à quatre échantillons ont été prévus par mélange.

Séries	Vv_{NC}
A	0.08, 0.10, 0.11, 0.125, 0.14, 0.156 0.17, 0.186, 0.20, 0.22, 0.241, 0.26
B	0.14, 0.20
C	0.14, 0.20
E	0.14, 0.20

Tab. II.3 – Fractions volumiques de noir de carbone retenues pour les essais.

Pour chacune des séries (A, B, C et E) on trace l'évolution des modules élastique G', de perte G" et le facteur de perte en fonction de la déformation (figures II.7(a), II.7(b), II.8(a), II.8(b), II.9(a) et II.9(b)). A partir de ces courbes, on met en évidence l'influence du taux de charges (Vv_{NC}) ainsi que le processus de mélangeage (séries) sur la non-linéarité du matériau (ou effet Payne) directement reliée à la microstructure.

La courbe II.7(a) décrit l'évolution du module élastique en fonction de la déformation pour plusieurs mélanges de la série A se distinguant par leur fraction volumique de charges de noir de carbone (de 8% à 26%). Le module initial avant déformation croît tout naturellement avec le taux de charges (passant de 1MPa à 8% à 7.8MPa à 26%) puis chute avec la déformation proportionnellement à la dissipation d'énergie associée. La courbe II.7(b) décrivant le module de perte H en fonction de la déformation présente un pic de dissipation d'énergie propre à la perte de module élastique. On met en évidence l'ampleur de la non-linéarité avec la fraction volumique, à temps de mélangeage équivalent, en soulignant l'intensité de la chute de module élastique avec la déformation (figure II.7(a)) (Le mélange chargé à 26% voit son module

chuter de manière significative entre 0.1% et 45% de déformation contrairement au mélange chargé à 8%).

De plus, cet effet d'amplification de la non linéarité avec la fraction volumique est largement influencé pour des fractions volumiques dépassant une certaine valeur appelée seuil de percolation qui sera plus précisément abordée dans le paragraphe II.3.3. En effet sur la courbe II.7(a) on note une quasi indépendance du module élastique avec la déformation pour des mélanges dont la fraction volumique de noir de carbone est inférieure à 14%. De même, la courbe II.8(a) décrivant l'évolution du facteur de perte avec la déformation pour la série A, présente deux groupes de courbes de part et d'autre du seuil de percolation se distinguant par leur capacité respective à dissiper plus ($Vv_{NC} > Vv_{NC}^{perco}$) ou moins ($Vv_{NC} < Vv_{NC}^{perco}$) d'énergie sous sollicitation.

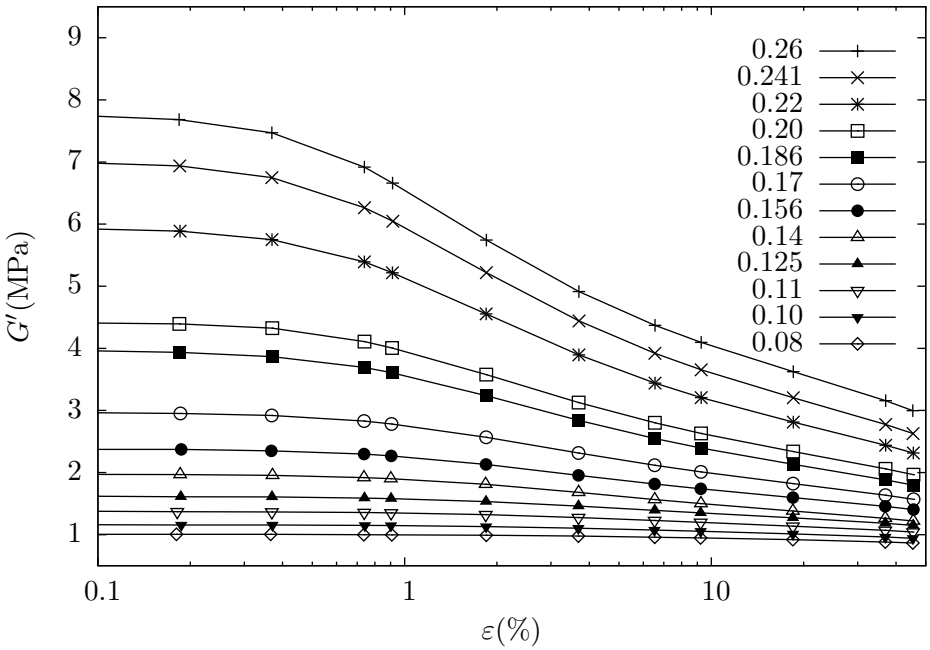
L'effet Payne est donc largement influencé par la fraction volumique qui, en augmentant, croît les surfaces de contact charges/polymère dans le matériau à l'origine probable de ce phénomène, mais également par la morphologie du réseau de charges au sein de la matrice polymère à travers la notion de percolation (paragraphe II.3.3).

En complément de la percolation, on a également la dispersion des charges qui décrit la morphologie de la microstructure et qui joue un rôle non négligeable sur le comportement mécanique. On relie la dispersion des charges au temps de mélangeage et au taux de charges.

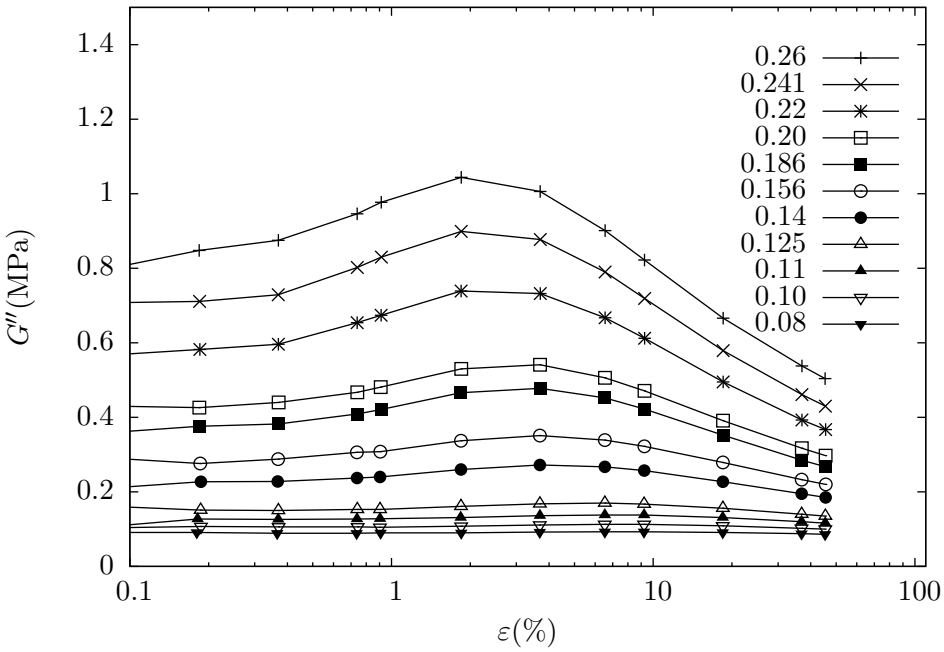
A iso-fraction volumique (14% et 20%), le module élastique initial diminue avec l'homogénéisation de la microstructure (temps de mélangeage croissant). En effet, pour une fraction volumique de 20% (figure II.10) le mélange de la série A, correspondant à un temps de mélangeage court (cinq minutes), est plus rigide (4.4MPa) que le mélange de la série B, correspondant à un temps de mélangeage deux fois plus long et donc plus homogène (3.6MPa). Cet effet s'amplifie avec la fraction volumique de charges.

Les effets de la fraction volumique de charges et du processus de mélangeage sont associés à de fortes dissipations d'énergie (figures II.8(a) et II.9(b))

Une dernière remarque concerne les mélanges de la série E (14 et 20%) correspondant à une modification de l'interaction charges/polymère. Le comportement de cette série semble se rapprocher de celui de la série B dans le cas d'un taux de charges de 20% et au contraire, dans le cas d'une fraction de charges de 14%, se rapprocher de celui de la série C, associée à la microstructure la plus homogène. La modification de l'interaction charge/polymère par une technique propre à la série E semble ne plus fonctionner pour des fractions volumiques supérieures au seuil de percolation.

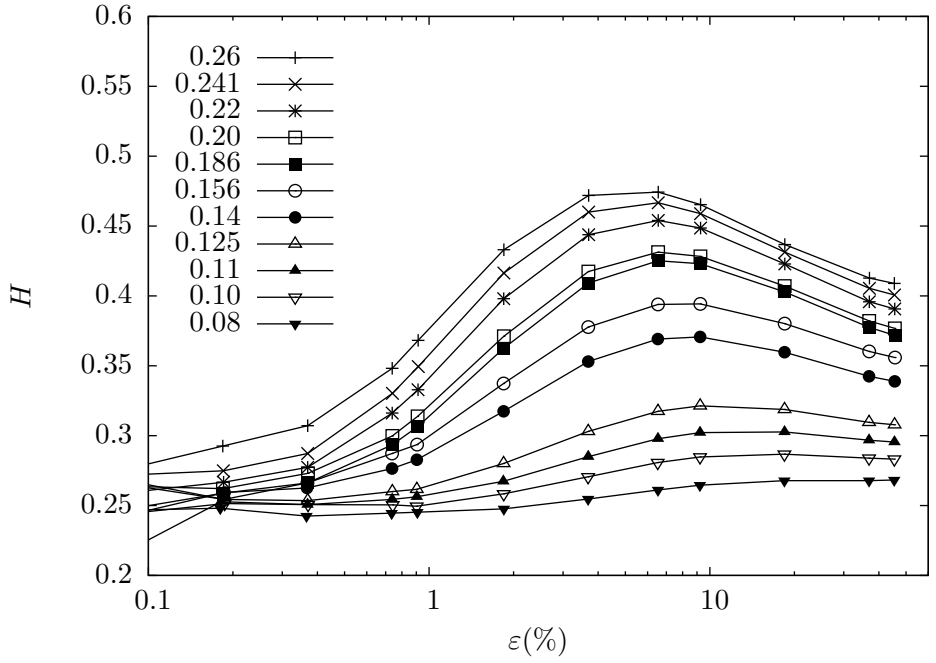


(a) Module élastique - série A.

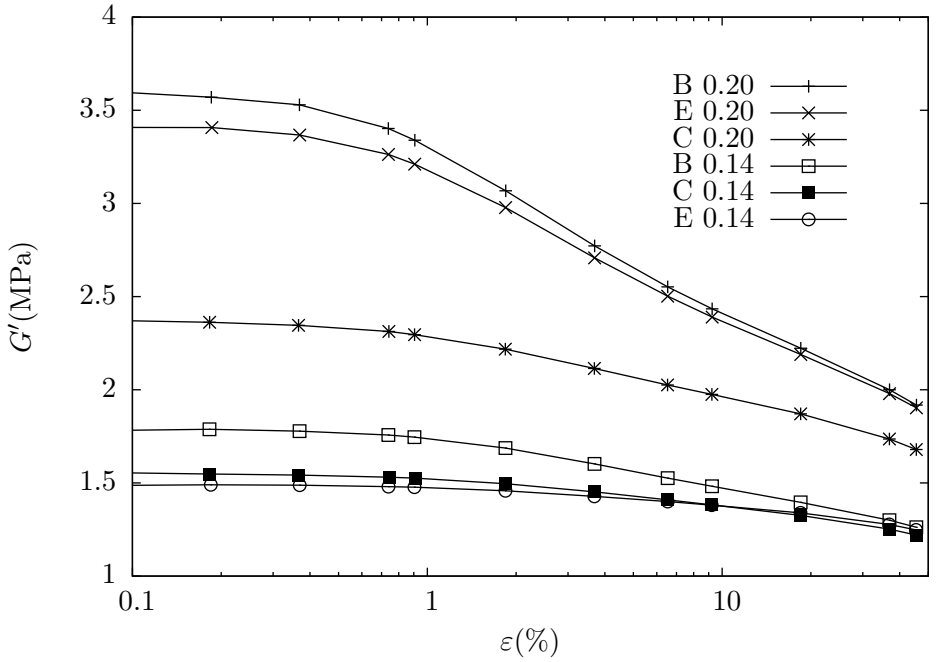


(b) Module de perte - série A.

Fig. II.7 – Modules obtenus par des essais dynamiques (viscoanalyseur) en fonction de la déformation pour plusieurs fractions volumiques de noir de carbone.

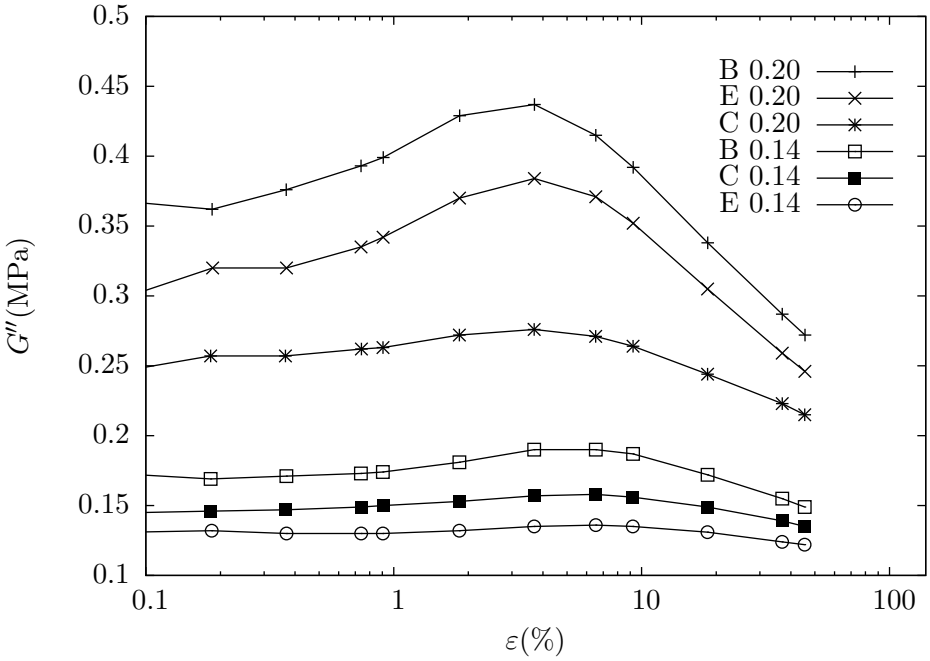


(a) Facteur de perte - série A.

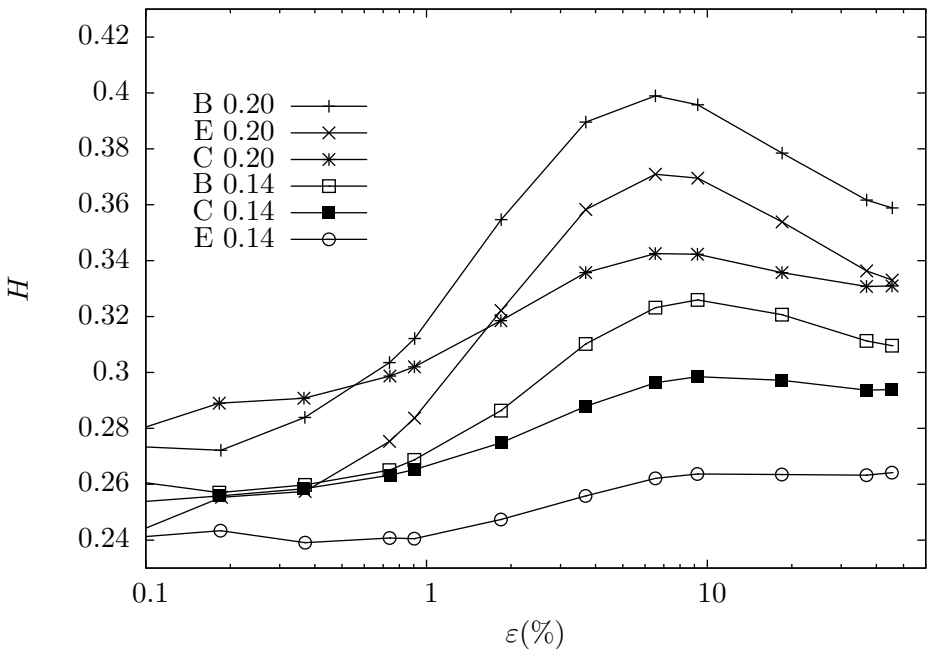


(b) Module élastique - séries B, C et E.

Fig. II.8 – Modules obtenus par des essais dynamiques (viscoanalyseur) en fonction de la déformation pour plusieurs fractions volumiques de noir de carbone.



(a) Module de perte - séries B, C et E.



(b) Facteur de perte - séries B, C et E.

Fig. II.9 – Modules obtenus par des essais dynamiques (viscoanalyseur) en fonction de la déformation pour plusieurs fractions volumiques de noir de carbone.

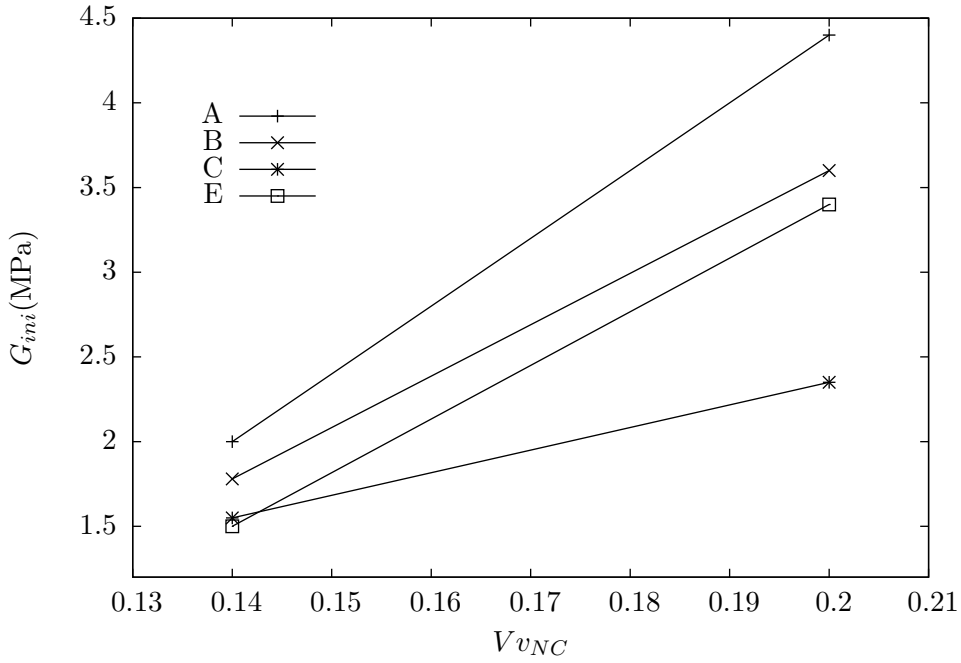


Fig. II.10 – Influence de la fraction volumique de charges et du processus de mélangeage sur la non-linéarité - évolution du module élastique initial en fonction de la déformation.

II.2.3 Mesures de résistivité

Une large campagne d'essais a été menée dans le cadre de la thèse de G. Pécastaings [Pécastaings, 2005] qui s'intéressait à la caractérisation microstructurale des élastomères chargés en noir de carbone dans l'idée d'apporter les prémices de la compréhension des origines microscopiques au macro-comportement. Il a en effet mis en évidence les effets des conditions de mélangeage sur la microstructure.

Des mesures de résistivité globale d'échantillons macroscopiques s'accompagnent de mesures de résistivité locales sur des lames minces. Les mesures macroscopiques permettent d'identifier les mélanges percolant électriquement par une chute de résistivité à la fraction volumique de percolation. On distingue les mélanges isolants et conducteurs possédant respectivement un taux de charges en déçà et au delà de la fraction volumique de percolation. Les mesures de resistivité locales sur lames minces d'épaisseurs croissantes ($80 < e < 1000$nm), quant à elles, permettent entre autre, de mettre en évidence la fraction de surface connectée dans le mélange en fonction de l'épaisseur et donc des longueurs de corrélation du réseau de charge dans les mélanges.

L'ensemble des résultats de tous ces essais permettra la validation du modèle de microstructure en terme de percolations locale et globale. Quelques essais de résistivité ont été reproduits sur les mélanges de l'étude. Les résultats sont systématiquement confrontés aux essais dynamiques pour mieux comprendre la microstructure.

La courbe II.11 décrit l'évolution de la résistivité, en fonction de la fraction volumique de noir de carbone. La série A présente, contrairement aux autres séries, une chute significative de sa résistivité avec la fraction volumique de charges. Cette chute marque la transition iso-

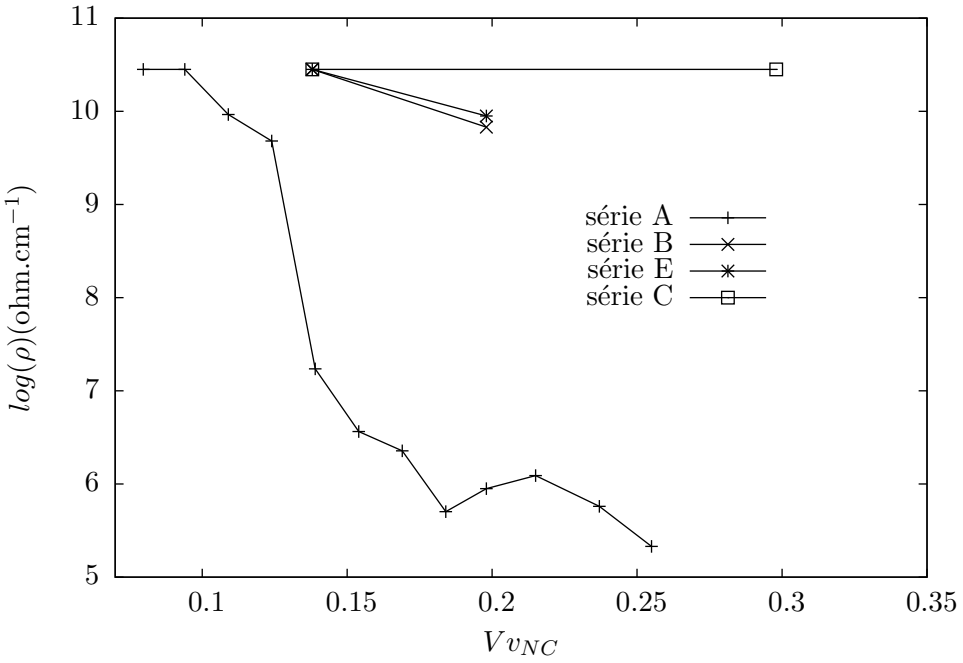


Fig. II.11 – Mesures de résistivité effectuées sur les mélanges de l'étude (Séries A,B,C et E).

lant/conducteur du mélange à la fraction volumique de percolation qui est ici de l'ordre de 14%. La série A est donc l'unique série possédant un réseau continu de ses charges au-delà de cette fraction volumique de percolation. En relation avec les résultats des essais dynamiques, on constate que les paramètres de percolation et de dispersion des renforts ont des effets inverses sur l'effet Payne. En dispersant davantage les charges, le réseau aura moins tendance à créer des chemins percolants à grande échelle. Les mélanges percolants de la série A, associés à une durée de mélange courte (5mn) et donc à une mauvaise homogénéisation de la microstructure, présentent la non-linéarité la plus marquée.

Concernant les trois autres séries B, C et E ; les résistivités sont identiques à 14% de charges et se différencient à 20%. En effet, les mélanges des séries B et E ont une resistivité qui diminue contrairement à la série C qui conserve la même valeur. Cette absence de connexion du réseau de charges avec la fraction volumique pour la série C est à relier au processus de mélangeage particulier de cette série (mélangeage accru) qui tend à homogéneiser fortement la microstructure. En rapport aux résultats d'essais dynamiques, cette série présente également le module initial le moins sensible à la fraction volumique (figure II.10) et la non linéarité la moins marquée.

La microstructure reste un élément qu'il ne faut en aucun cas écarter afin de mieux cerner les phénomènes macroscopiques observés sur les essais dynamiques et les mesures de résistivité. On propose, dans les paragraphes qui suivent de définir chacun des constituants de la microstructure des élastomères chargés ainsi que les phénomènes d'interaction entre constituants.

II.3 Les élastomères chargés

II.3.1 Les polymères

a) Définition

Les polymères se présentent sous la forme de chaînes macromoléculaires de différentes longueurs, chacune étant repliée sur elle-même au repos sous forme de pelote statistique. La chaîne macromoléculaire est constituée d'un élément de base structurel appelé monomère répété plusieurs fois selon le degré de polymérisation. On distingue trois grandes familles de polymères ; les thermodurcissables, les thermoplastiques et les élastomères. Les élastomères constituent le matériau principal de la gomme des pneumatiques. Dans le cas présent, l'élastomère de la matrice enrobant les renforts de noir de carbone est un SBR (Styrène-Butadiène) qui est un copolymère de synthèse dont les propriétés mécaniques et électrique sont répertoriées dans le tableau II.4.

propriétés	*notations*	*valeurs*
conductivité électrique	λ (ohm.cm^{-1})	10^{-14}
module d'Young	E (MPa)	$\simeq 3.0$
coefficient de Poisson	ν	0.49983
module de compressibilité	K (MPa)	3000
module de cisaillement	G (MPa)	1

Tab. II.4 – Caractéristiques de l'élastomère de l'étude.

b) Les élastomères

L'élastomère constitue en moyenne 40 à 50% des élastomères chargés, en masse. Lors de sollicitations, pour pouvoir déployer complètement ses chaînes sans les faire glisser ni supprimer leur flexibilité l'élastomère doit être vulcanisé. On ajoute alors au mélange des particules de soufre qui vont s'introduire entre les chaînes créant des ponts rigidifiant la structure d'ensemble. Le comportement des élastomères est largement influencé par la température et la fréquence de sollicitation.

A partir de la courbe décrivant l'évolution du module élastique avec la température, on définit trois zones de comportement liés à la structure de l'élastomère (figure II.3). Dans les premières gammes de température, on a la zone vitreuse pour laquelle la mobilité des chaînes est très limitée. En effet l'agitation thermique est trop faible pour surmonter les forces d'interaction entre les chaînes. On obtient un réseau rigide, ce qui conduit à un module élastique élevé et à une faible dissipation d'énergie.

Puis vient la zone dite de transition vitreuse (ou zone viscoélastique) qui constitue l'un des trois phénomènes thermiques principaux avec la cristallisation et la fusion. Cette zone définie par la température T_G est caractérisée par une chute de module élastique et une augmentation de la dissipation d'énergie, qui se traduit par une augmentation de la mobilité des chaînes. La température de transition vitreuse T_G est le point maximum d'amortissement.

Enfin apparaît la zone caoutchoutique pour laquelle la valeur du module élastique dépend étroitement du taux de réticulation. En effet, dans cette zone, les enchevêtrements entre chaînes augmentent, créant des points de pontage ou points de réticulation. La dissipation

d'énergie dans cette zone est minimale.

Pour augmenter les propriétés mécaniques des élastomères, on introduit des renforts de différentes sortes (fibres, particules, nanotubes ...) et de différentes natures (textiles, verres, métalliques ...). On obtient alors un composite. Dans le matériau d'étude, des particules de noir de carbone renforcent la matrice élastomère qui les maintient dans une forme compacte. De ces interactions avec la matrice dépendent fortement les performances du mélange.

II.3.2 Les charges de noir de carbone

Le noir de carbone se présente sous différentes formes (figure II.12), on s'intéresse ici aux particules de carbone qui renforcent classiquement la matrice élastomère des pneumatiques, le terme charge sera régulièrement évoqué dans ce rapport.

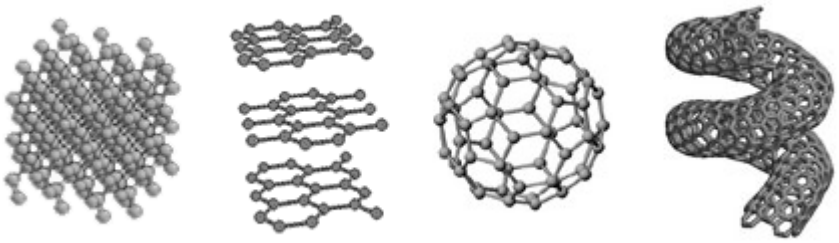


Fig. II.12 – Quelques formes de noir de carbone (de gauche à droite) : diamant, graphite, fullérène, nanotube (*source :http ://www.seed.slb.com/fr/scictr/watch/fullerenes/index.htm.*)

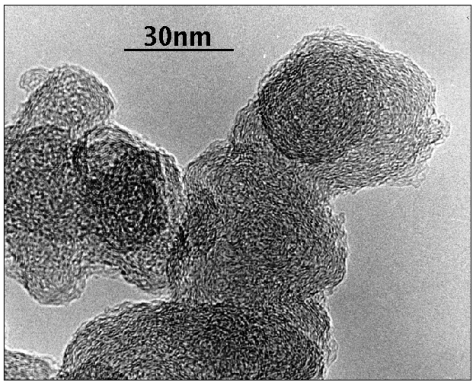
La charge est un terme générique et sa signification évolue selon l'interlocuteur. Plus géneralement, on peut parler de charge pour définir à la fois la particule, l'agrégat ou encore l'agglomérat. Plus précisément, on choisit ici de définir l'agrégat comme la charge de noir de carbone.

a) La particule de noir de carbone

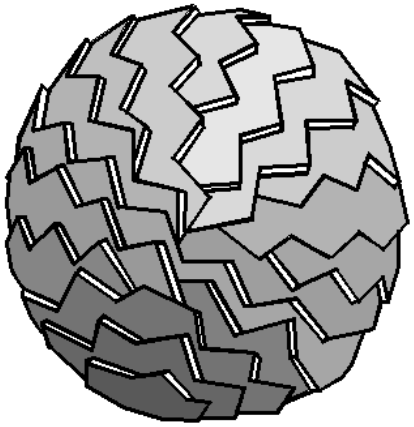
La particule de noir de carbone, assimilée à une sphère, se présente sous forme d'un ensemble de plans graphitiques désordonnés qui lui confèrent un état hors équilibre, à l'opposé de la molécule de graphite qui est l'état naturel du carbone. La figure II.13(b) présente le modèle géométrique d'une particule de noir de carbone [**?**]. Ces plans graphitiques possèdent des structures aromatiques excepté aux bords où les atomes présentent une certaine réactivité permettant l'association de plusieurs particules. L'état hors équilibre de la particule de noir de carbone lui impose d'interagir avec une autre particule pour former la plus petite entité structurante qu'est l'agrégat. La taille d'une particule de carbone peut varier entre 10 et 45nm de rayon.

b) L'agrégat de noir de carbone

L'agrégat de noir de carbone est composé en moyenne de plusieurs dizaines de particules quasiment sphériques (figure II.14), ce nombre variant selon le type d'agrégat. Le procédé de fabrication conditionne l'interaction entre particules au sein de l'agrégat. En effet, les



(a) Structure turbostratique.



(b) Schéma simplifié.

Fig. II.13 – Morphologie de la particule de noir de carbone.

particules sont en simple contact ou fusionnent selon la nature de la liaison, de Van der Waals ou covalente dans le cas de l'interpénétration. Les agrégats des matériaux caoutchoutiques actuels présentent cette dernière configuration. L'enveloppe sphérique de l'agrégat a un rayon compris entre 100 et 900nm selon le type d'agrégat. On parle également d'agglomérat à une échelle supérieure pour définir un amas d'agrégats. L'agglomérat ne sera pas traité ici. A une échelle encore supérieure, on trouve la pellets de noir de carbone, contenant en moyenne une centaine d'agglomérats, utilisée par les carbonniers. Cette présentation compacte facilite le transport et la manipulation du carbone qui n'est alors pas pulvérulent. Les pellets ne se retrouvent pas dans la microstructure finale, elles sont cassées lors du mélangeage.

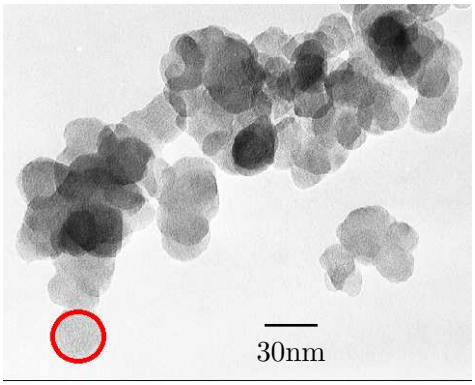


Fig. II.14 – Agrégat de noir de carbone (particule en rouge).

II.3.3 La percolation

La percolation rend compte de la connexion d'objets élémentaires se répercutant sur la morphologie d'une microstructure sur plusieurs échelles. La percolation joue un rôle en général important dans les propriétés physiques des matériaux hétérogènes. On différencie la percolation mécanique de la percolation électrique.

Dans le cas de la percolation électrique, la fraction volumique de percolation obtenue par les essais de résistivité, via la détection d'un seuil de conduction, n'implique pas systématiquement le contact entre objets. La conduction électrique se fait principalement par effet tunnel, les électrons sautent d'une particule à une autre sur des distances de l'ordre de l'Angström (0.1nm).

Concernant la percolation mécanique, il est plus difficile de définir un seuil. On ne comprend pas exactement tous les phénomènes mis en jeu à l'échelle locale (échelle de la charge). On sait pour autant que les différents types d'élastomères, lié et occlus, jouent un rôle prépondérant dans cette percolation.

II.3.4 Interaction Elastomère/Charge

En ajoutant des charges de noir de carbone à l'élastomère, on observe l'apparition de zones complémentaires entre les deux composants principaux. Ces zones microscopiques ont une influence sur le comportement mécanique macroscopique du matériau. On distingue l'élastomère occlus et l'élastomère lié (figure II.15).

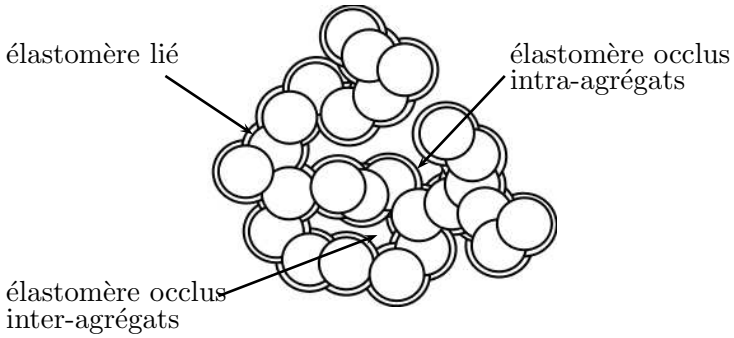


Fig. II.15 – Structure d'un élastomère chargé - interaction élastomère/charge.

a) L'élastomère occlus

L'élastomère occlus est l'élastomère considéré comme « bloqué » entre les charges empêchant alors son déplacement. Cet élastomère contribue très peu à la déformation macroscopique du système. On distingue deux sortes d'élastomère occlus (figure II.15) : l' intra-agrégat, occlus entre deux branches d'un même agrégat et l'inter-agrégats, occlus entre deux branches de deux agrégats connectés. Dans le cas de faibles fractions volumiques de charges de noir de carbone avec une bonne dispersion, apparaît principalement de l'élastomère occlus intra-agrégat. Pour des fractions volumiques de noir plus grandes, apparaît en complément, de l'élastomère occlus inter-agrégats. La teneur en élastomère occlus varie selon les condi-

tions de mélangeage et la structure de charge de noir de carbone (surface spécifique) qui aura tendance à augmenter la fraction volumique effective de charges [Medalia, 1970].

b) L'élastomère lié

L'élastomère lié constitue une réelle zone de transition entre la charge et la matrice élastomère (figure II.15). On mesure sa teneur expérimentalement en mettant l'élastomère chargé en présence d'un solvant qui va dissoudre l'élastomère non lié de la structure [Leblanc, 1997]. L'élastomère lié n'est évidemment pas dissous par le solvant en raison des interactions physiques fortes entre l'élastomère et la charge dans cette zone. La teneur en élastomère lié varie selon les conditions de mélangeage, la fraction volumique de noir de carbone ou encore la structure de la charge.

Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en avant la problématique de la thèse. On a cherché ici à mieux comprendre les phénomènes physiques macroscopiques, mis en évidence à travers les essais dynamiques et les mesures de resistivité, en se penchant sur la microstructure. On a plus précisément étudié les constituants (élastomère, charges de noir de carbone), leur interaction (gomme liée, occluse...) et leur agencement, c'est-à-dire la dispersion des charges dans la matrice élastomère fonction du processus de mélangeage.

Deuxième partie

Modélisation de la microstructure

La deuxième partie, consacrée à la modélisation de la microstructure, comporte trois chapitres. Dans le premier chapitre (Chapitre III), on observe les microstructures en utilisant un microscope à transmission puis on les caractérise morphologiquement par les mesures de moments statistiques. On présente dans le deuxième chapitre (Chapitre IV) le modèle de morphologie mathématique, retenu en première approximation, pour représenter la morphologie des phases de ce genre de microstructure multi-échelles. On propose également une méthode d'identification des paramètres de ce modèle sur les images de microscopie à transmission. Enfin, dans le dernier chapitre (Chapitre V), on cherche à améliorer ce dernier modèle afin d'obtenir une microstructure simulée la plus représentative possible du point de vue morphologique.

Chapitre -III-

Observation et caractérisation de la microstructure

On présente ici les étapes préliminaires à l'identification du modèle morphologique présenté dans le chapitre IV. On souhaite ici caractériser mathématiquement la morphologie des microstructures proposées, à partir d'observations au microscope électronique à transmission. L'accent sera mis sur l'importance des traitements apportés aux images (segmentation) pour faciliter la caractérisation en minimisant les erreurs associées aux mesures morphologiques.

Contents

III.1 Observation et identification de la microstructure **32**
- III.1.1 Observations MET 32
- III.1.2 Eléments de la microstructure 33

III.2 Segmentation des images MET **33**
- III.2.1 Notions générales 33
- III.2.2 Mise en œuvre 35

III.3 Caractérisation morphologique **38**
- III.3.1 Notions générales 38
- III.3.2 Mise en œuvre 40

III.1 Observation et identification de la microstructure

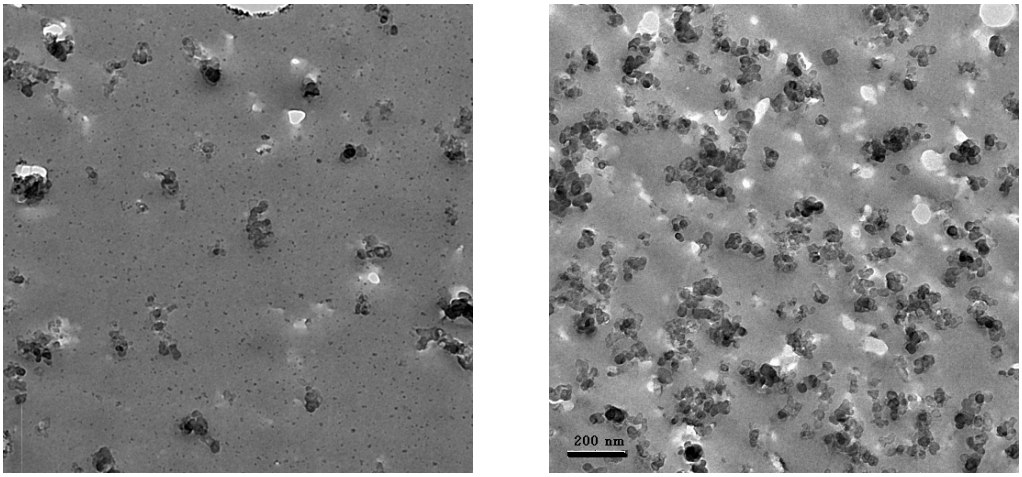
III.1.1 Observations MET

Un nombre suffisant d'échantillons est prévu afin d'obtenir une caractérisation représentative de la morphologie (tableau III.1).

Séries	A	B	C	E
0.08	40			
0.14	18	45	45	40
0.20	12	45	45	40

Tab. III.1 – Nombre d'échantillons par mélange.

L'ensemble des observations, incluant la préparation des lamelles, a été effectué au Centre de Technologie de Ladoux (Michelin). Les lamelles d'observation ont une épaisseur moyenne de 40nm découpées au microtome, équipé d'un couteau en diamant, sous conditions cryogéniques. Les conditions cryogéniques permettent d'améliorer la précision et d'accélérer la découpe. Les clichés obtenus au microscope à transmission (MET) sont des images en nuances de gris (16 bits) de 512pixels $\times$ 512 pixels avec une résolution de 3.2nm par pixel.



(a) $Vv_{NC} = 0.08$. (b) $Vv_{NC} = 0.20$.

Fig. III.1 – Clichés de la série A.

Les figures III.1(a) et III.1(b) sont des exemples de clichés obtenus respectivement pour les séries $A8\%$ et $A20\%$. La qualité des images diffère de manière significative d'un mélange à l'autre selon le taux de noir de carbone. Pour des mélanges à fort taux de charges, la découpe au microtome présente plus de difficultés et engendre en surface des irrégularités qui rendra le traitement de segmentation, *a posteriori*, plus complexe. Des différences de contraste entre des images d'un même mélange peuvent s'expliquer par des réglages différents du microscope entre deux prises. On note également pour la majorité des mélanges, la présence de tâches blanches sur les clichés qui caractérise le noir de carbone arraché lors de la découpe. Les clichés obtenus sont de toute évidence de bonne qualité par rapport à la difficulté de la manipulation. Il est néanmoins nécessaire d'apprécier justement la qualité des images afin

de définir le traitement de segmentation le plus approprié pour minimiser les erreurs sur la caractérisation morphologique (paragraphe III.3).

III.1.2 Eléments de la microstructure

On identifie sur les images MET les trois éléments principaux de la microstructure (figure III.2). La particule, quasiment sphérique, qui est la plus petite entité physique ; l'agrégat qui se définit comme l'association d'au moins deux particules et qui représente le plus petit élément structurant de la microstructure et la matrice polymère enrobant les agrégats de noir de carbone. Pour caractériser la morphologie, telle que la dispersion des charges dans la matrice, on décide dans un premier temps de binariser les images MET selon un algorithme de segmentation décrit dans le paragraphe suivant.

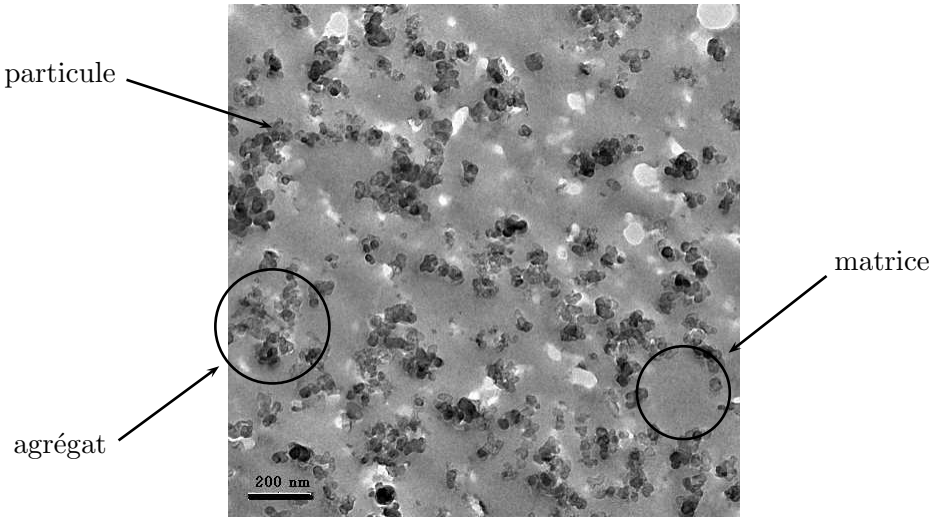


Fig. III.2 – Zones de la microstructure - cliché Série A ($Vv_{NC} = 0.2$)

III.2 Segmentation des images MET

La segmentation transforme ici une image décrite en nuances de gris (16 bits) en image binaire (8 bits) en vue de l'analyser. L'algorithme de segmentation doit prendre en considération la qualité des images et chercher à minimiser la perte d'informations sur la microstructure engendrée par la simplification de l'image due à la transformation.

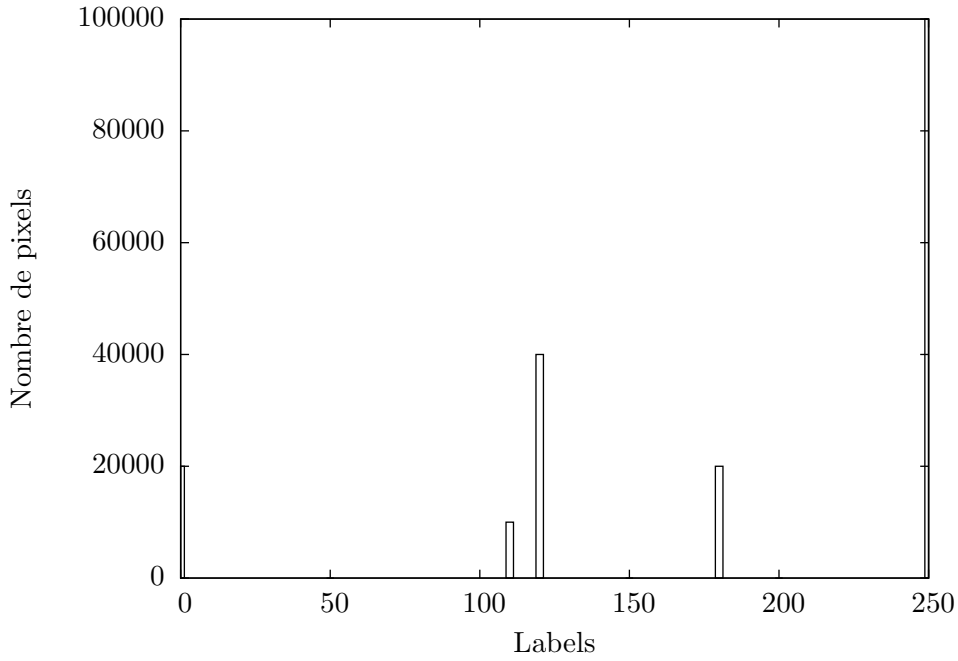
III.2.1 Notions générales

a) Filtrage

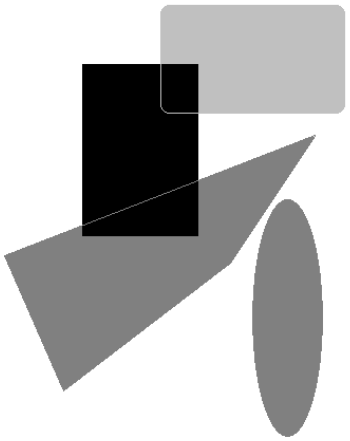
L'opération de filtrage dans une image s'applique en général dans deux cas de figures : pour éliminer le bruit d'une image afin d'en améliorer le contraste ou encore lorsqu'on désire extraire un objet de cette image. En effet dans une image en nuances de gris on peut choisir de faire ressortir les objets de niveaux de gris clairs ou au contraire de niveaux foncés. Dans ces deux cas on choisira d'appliquer un chapeau haut de forme [Serra, 1982]. Le filtre chapeau haut de forme et plus précisément le chapeau haut de forme noir (black top hat) qui permet d'extraire les zones sombres de l'image sera abordé dans le paragraphe III.2.2.

b) Seuillage

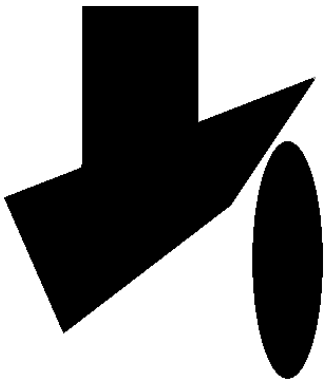
Une image peut être de couleur ou en nuances de gris. Dans les deux cas, chaque couleur ou niveau de gris est associé à un label défini par un nombre entier. Une image peut être représentée par un histogramme sur lequel on peut lire le nombre de pixels par label. Dans le cas d'images en niveaux de gris, de format 16 bits, les labels sont compris entre 0 (noir) et 255 (blanc).



(a) Histogramme de l'image de la figure III.3(b).



(b) Image.



(c) Image binaire.

Fig. III.3 – Exemple de seuillage.

Le seuillage est l'opération qui consiste au choix du niveau de gris, et donc d'un label, sur l'histogramme de l'image qui caractérise la partie de l'image qu'on désire selectionner. Par ce traitement, on obtient une image binaire en format 8 bits avec les seuls labels 0 (noir) et 1 (blanc). Dans le cas de l'exemple (Figure III.3(b)), on choisit de seuiller l'image à un label de 150 choisi sur l'histogramme qui lui est associé (figure III.3(a)). L'image obtenue est telle que toutes les parties de l'image possédant un label inférieur à 150 sont noires et celles affectées d'un label supérieur à 150 sont blanches (Figure III.3(c)).

III.2.2 Mise en œuvre

On décrit l'algorithme de segmentation finalement retenu en illustrant chaque étape par les images intermédiaires obtenues sur le mélange de la série A chargé à 20%. Le traitement a été appliqué sur l'ensemble des clichés pour chacun des mélanges par un processus semi-automatique utilisant le logiciel de traitement et d'analyse d'images ©Micromorph développé au *Centre de Morphologie Mathématique* de l'École des Mines de Paris - PariTech.

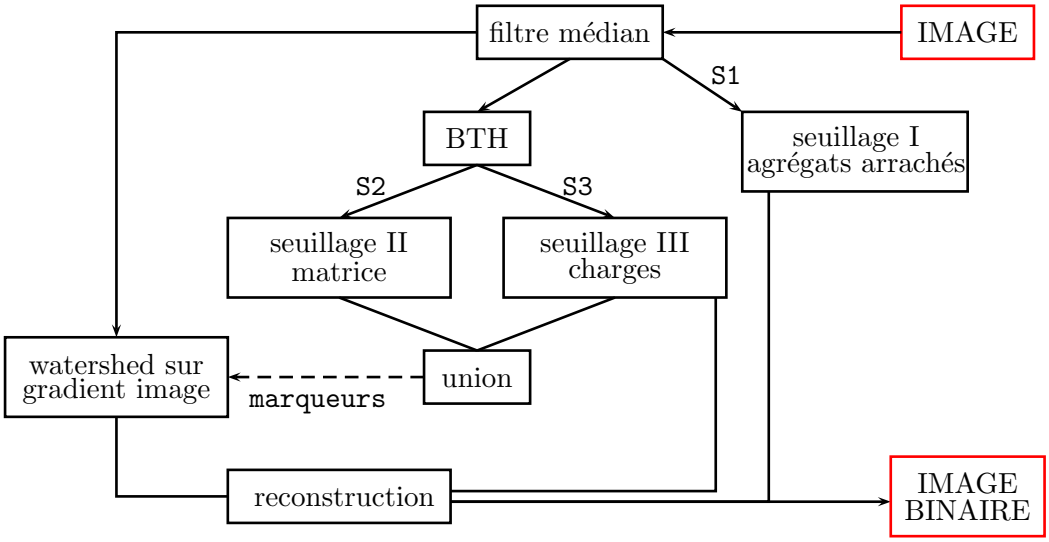


Fig. III.4 – Algorithme de segmentation des images MET.

Dans un premier temps on débruite l'image par l'application d'un filtre médian qui va chercher à moyenner les labels environnant des pixels de l'image (figure III.5(b)). Concernant la présence de taches blanches sur les clichés, le choix ici a été d'assimiler ces taches à du noir de carbone afin de prendre en compte tous les agrégats dans l'épaisseur de la lamelle.

Un premier traitement vise à extraire les charges de noir de carbone non arrachées. On applique sur l'image débruitée un chapeau haut de forme par fermeture par un disque de rayon 12 pixels qui permet de détecter les zones les plus sombres de l'image (figure III.5(c)). On effectue un premier seuillage de l'image traitée par un chapeau haut de forme de manière à extraire les charges de noir de carbone (figure III.5(d)). Le seuil est fixé à 50, pour extraire les pixels de niveau de gris supérieur à 50. On effectue un second seuillage à un niveau de seuil égal à 30 (figure III.5(e)), pour extraire les pixels de niveau de gris compris entre 0 et

30. On érode ensuite l'image par un hexagone de côté 3 pixels.

Après une union (figure III.5(f)) des deux images binaires précédentes (figures III.5(d) érodée et III.5(e)), on détermine la ligne de partage des eaux (« watershed ») du gradient de l'image filtrée (figure III.6(a)), en utilisant comme marqueurs l'image III.5(f). Par cette opération, on récupère la forme exacte des amas de noir de carbone. On reconstruit ensuite l'image des bassins versants (inverse de la figure III.6(a)), en prenant comme marqueurs l'image seuillée, puis on dilate le résultat par un hexagone de côté de longueur 1 pixel (figure III.6(b)).

Un deuxième traitement afin d'extraire les charges de noir de carbone, arrachées lors de la découpe au microtome, est proposé. On seuille l'image, précédemment débruitée par un filtre médian (figure III.5(b)), par un seuil de 185 afin de récupérer l'ensemble des tâches claires de l'image caractéristiques des agrégats arrachés (figure III.6(c)).

Le traitement final consiste à réunir les deux images seuillées caractérisant respectivement les agrégats arrachés et ceux encore présents dans la lamelle d'observation après la découpe au microtome (figure III.6(d)).

Les neuf mélanges de l'étude ont été segmentés selon la même procédure en changeant éventuellement certaines valeurs de seuils ($S1$ ou $S2$) selon la qualités des images (luminosité et contraste). L'annexe B propose les images segmentées correspondant aux images MET de la même annexe pour l'ensemble des mélanges de l'étude.

Pour une majorité d'images, on a une légère sur-détection du noir de carbone qui se traduit par un manque de précision de la forme des particules au sein d'un agrégat.

De toute évidence la segmentation des clichés MET reste une étape sensible. Le choix de l'algorithme de segmentation, entraînant des images binaires peu différentes en première observation, peut engendrer des différences importantes sur l'analyse morphologique et donc sur la caractérisation de la microstructure. Dans le paragraphe suivant on présente l'analyse morphologique des images MET binarisées.

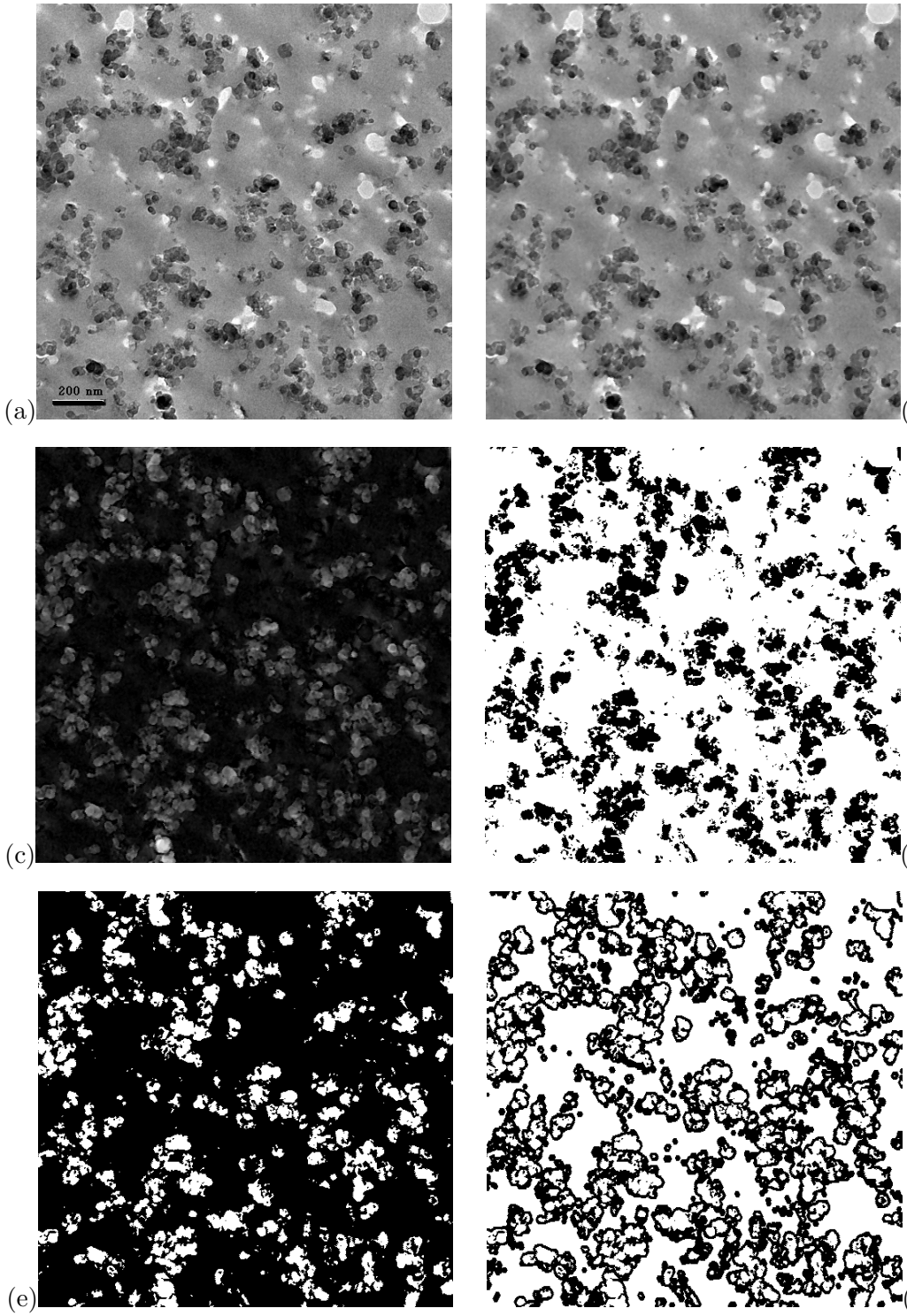


Fig. III.5 – Segmentation d'un cliché de la série $A20\%$. (a) : image initiale - (b) : application d'un filtre médian de taille 3×3 - (c) : application d'un chapeau haut de forme par fermeture de rayon 12 pixels - (d) : seuillage de l'image traitée par un chapeau haut de forme - $S = 30$ - (e) : seuillage de l'image traitée par un chapeau haut de forme - $S = 50$ - (f) : Union des images binaires (d) et (e).

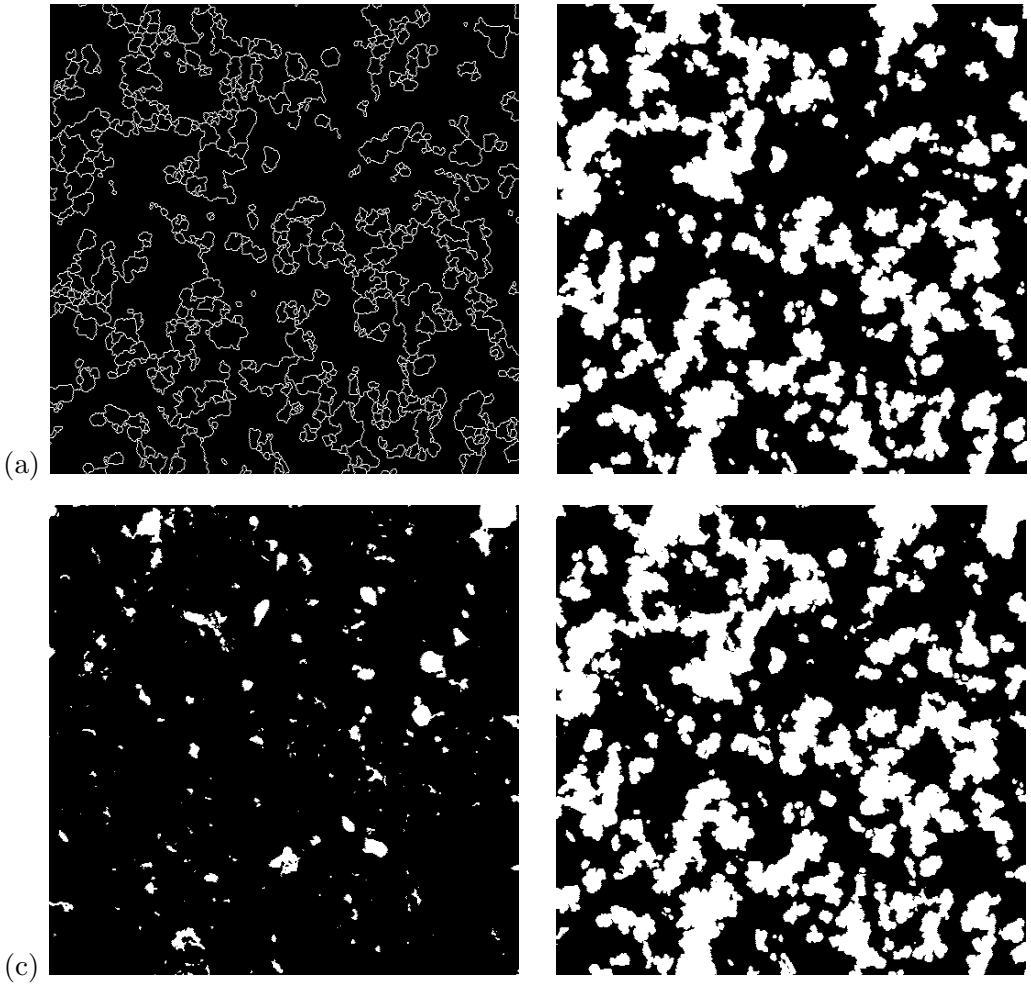


Fig. III.6 – Segmentation d'un cliché de la série $A20\%$ (suite). (a) : application d'un watershed sur le gradient de l'image III.5(f) - (b) : image des particules sombres de noir de carbone - (c) : extraction des agrégats arrachés par seuillage - $S = 185$ - (d) : résultat de la segmentation.

III.3 Caractérisation morphologique

Pour décrire mathématiquement la morphologie on utilise les outils d'opérations ensemblistes de la morphologie mathématique [Matheron, 1967] [Matheron, 1975] [Serra, 1982]. En effet, le principe de la morphologie mathématique est de comparer les objets à décrire à d'autres objets que sont les éléments structurants. De cette comparaison résulte une image modifiée contenant une partie de l'information nécessaire à la caractérisation morphologique.

III.3.1 Notions générales

a) La capacité de Choquet

Pour caractériser un ensemble A (inclusions) dans un espace E (matrice et inclusions, $E = A \cup A^c$) on teste les positions mutuelles d'un ensemble K, appelé élément structurant, et de A en répondant principalement à deux questions (figure III.7).

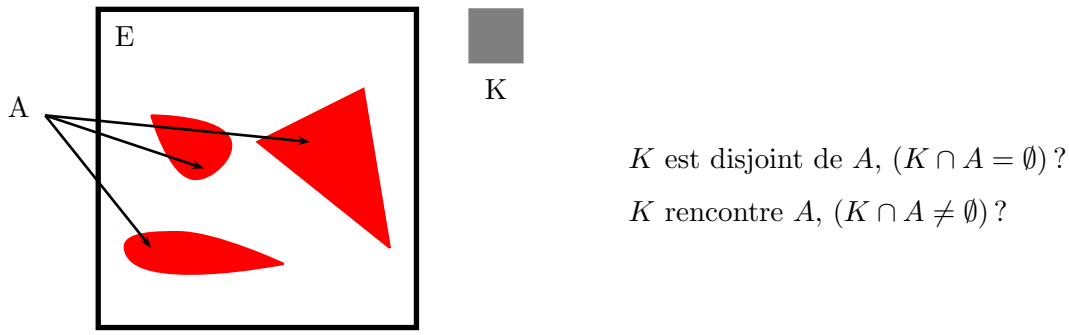


Fig. III.7 – Capacité de Choquet.

Cette caractérisation passe par l'étude de la capacité de Choquet notée $T(K)$ [Matheron, 1975] d'un ensemble A (équation III.1). La capacité de Choquet peut également être obtenue comme la fraction volumique de l'ensemble A dilaté par le compact K (équation III.2)

$$\begin{aligned} T(K) &= P\{K \cap A \neq \emptyset\} \\ &= 1 - P\{K \in A^c\} \\ &= 1 - Q(K) \end{aligned} \tag{III.1}$$

$$T(K) = Vv(A \oplus \breve{K}) \tag{III.2}$$

b) La covariance (ou moment d'ordre deux)

Si l'ensemble K est un bi-point distant de h, alors la capacité de Choquet s'exprime en fonction de la covariance (équation III.3).

$$\begin{aligned} T(K) = T(\{x, x+h\}) &= P\{x \in A \cup A_{-h}\} \\ &= 1 - P\{x \in A^c \cap (A^c)_{-h}\} \\ &= 1 - Q(x, x+h) \end{aligned} \tag{III.3}$$

$Q(x, x+h)$ est la covariance du complémentaire de l'ensemble A à savoir A^c. Elle dépend de la valeur de h et de sa direction dans l'espace E. En pratique, la covariance correspond à la fraction surfacique du biphasé dans l'intersection de l'image avec son translaté. Par la suite, on choisit de manipuler la covariance de l'ensemble complémentaire dont on connaît les expressions analytiques pour les modèles de représentation de microstructures étudiés (Chapitre 4). Lorsque K est un tri-point (par exemple un triangle isocèle ou équilatéral), on parlera de moment d'ordre trois. La covariance s'exprime en fonction du covariogramme géométrique des grains primaires dans le cas d'un schéma booléen.

c) Le covariogramme géométrique

Le covariogramme géométrique d'un ensemble de grains A est la mesure de Lebesgue μ_d dans R^d de l'érodé de l'ensemble A (équation III.4). La mesure de Lebesgue est homogène à une surface pour $d = 2$ et à un volume pour $d = 3$. En pratique le covariogramme géométrique correspond à l'aire de l'intersection d'un grain avec son translaté (figure III.8). Plus généralement on travaille avec le covariogramme normalisé (équation III.5). Le covariogramme normalisé caractérise le grain.

$$\begin{aligned} K(h) &= \mu_d(A \cap A_{-h}) \\ &= \mu_d(A_{-h}) \end{aligned} \tag{III.4}$$

$$r(h) = \frac{K(h)}{K(0)} = \frac{\mu_d(A \cap A_{-h})}{\mu_d(A)} \tag{III.5}$$

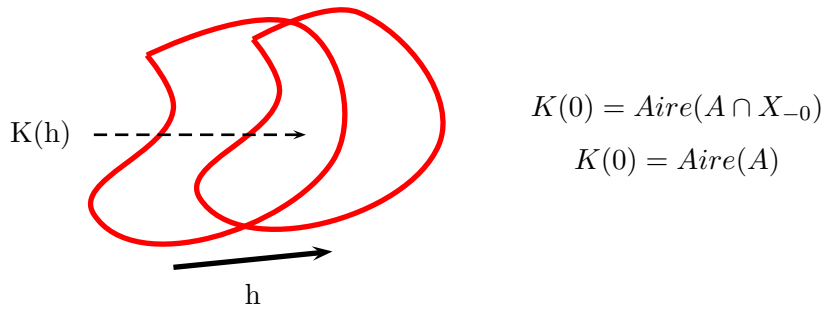


Fig. III.8 – Principe du covariogramme géométrique.

III.3.2 Mise en œuvre

On mesure la covariance et le moment d'ordre trois de chacune des images MET segmentées de chacun des mélanges sous Matlab en utilisant les outils du pack Image-Proceeding[1]. La covariance et le moment d'ordre trois résultants sont, pour chacun des mélanges, la moyenne des covariances et moment d'ordre trois individuels des images contenues dans l'échantillon. L'échantillon d'images doit être suffisant en terme de nombre et de taille d'images pour être considéré comme représentatif. La notion de représentativité est une notion importante dans l'étape de caractérisation [Matheron, 1965].

a) Covariance

La figure III.9 présente le fuseau de covariances des images du mélange $B20\%$ et la moyenne résultante avec les barres d'erreur associées. Sur la courbe de covariance moyenne, on peut lire la longueur caractéristique ou portée. La longueur caractéristique est la longueur

[1] MathsWorks©

h pour laquelle la courbe de covariance atteint son palier $C(h) = C(0)^2$. Dans le cas d'un matériau à plusieurs échelles, cette longueur définit la plus grande longueur caractéristique du matériau.

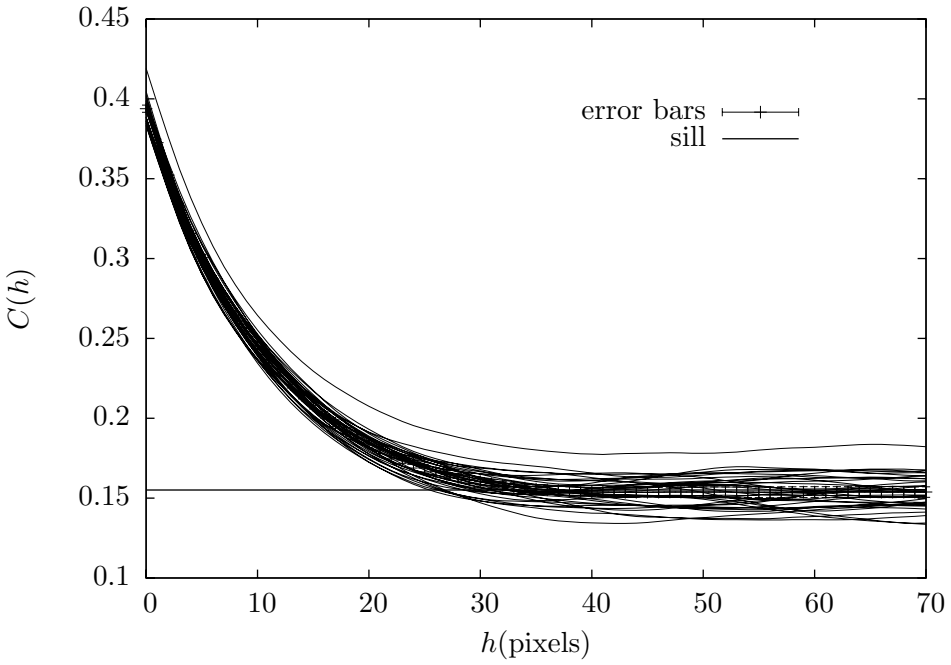


Fig. III.9 – Fuseau des covariances des clichés du mélange $B20\%$.

b) Moment d'ordre trois

La figure III.10 présente le fuseau des courbes de moment d'ordre trois des images du mélange $B20\%$ et la moyenne résultante avec les barres d'erreur associées. Sur la courbe de moment d'ordre trois moyenne, on peut lire la longueur caractéristique ou portée. La longueur caractéristique est la longueur h pour laquelle la courbe de moment d'ordre trois atteint son palier $M(h) = M(0)^3$.

En théorie, dans le cas d'une structure isotrope, les portées mesurées sur la courbe de covariance et sur le moment d'ordre trois sont identiques. Il est cependant intéressant dans le cas contraire d'analyser de plus près les portées mesurées. Pour cela on fait appel aux bornes des portées afin de vérifier le recouvrement des bornes pour la covariance et le moment d'ordre trois. À partir des barres d'erreur, on encadre la portée de la covariance par ses bornes supérieure et inférieure. On mesure les portées supérieure et inférieure en tracant les courbes de covariances bornées et les paliers associés. En annexe (Annexe C) se trouvent les résultats des courbes de covariance et de moment d'ordre trois de l'ensemble des mélanges de l'étude.

Les bornes supérieure et inférieure de la portée ainsi que la moyenne sur l'ensemble des images ont été mesurées pour l'ensemble des mélanges sur les courbes de covariance et de moment d'ordre trois. La portée finalement retenue résulte de la moyenne des portées entre la covariance et le moment d'ordre trois. Pour l'ensemble des mélanges, on a un recouvrement des portées, ce qui rend pertinentes les mesures de covariance et de moment d'ordre trois des

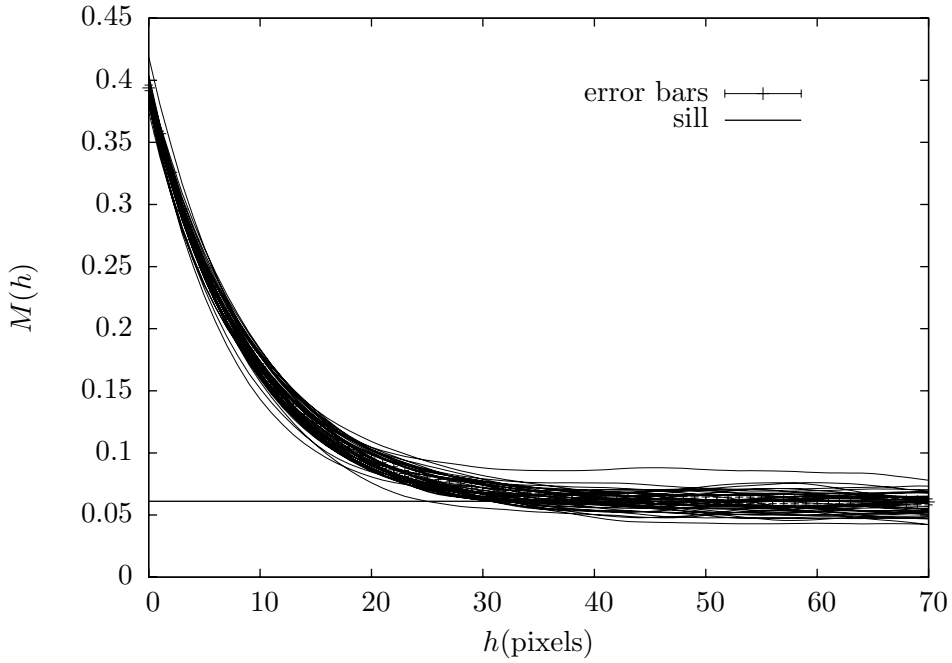
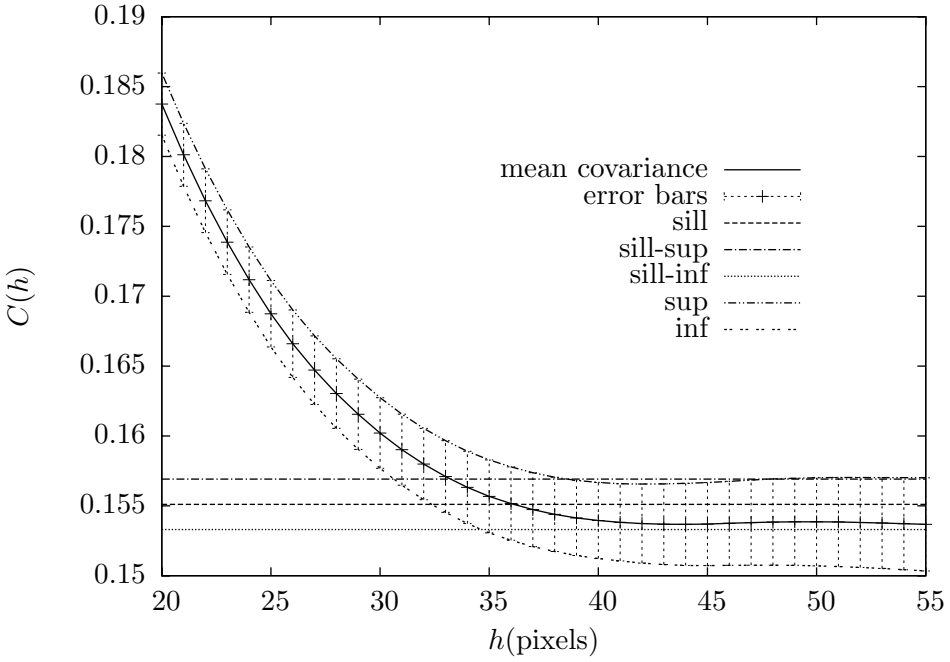


Fig. III.10 – Fuseau des moments d'ordre trois des clichés du mélange $B20\%$.

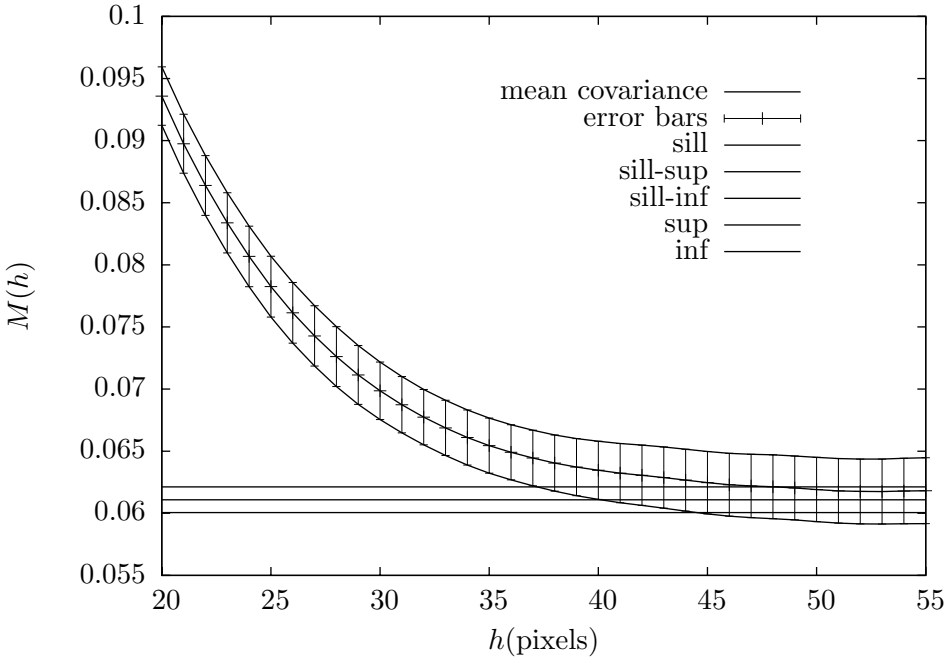
images MET segmentées.

On peut tracer l'évolution de la portée en fonction du temps de mélangeage pour deux fractions volumiques 14% et 20% (Figures III.12(a) et III.12(b)) et en fonction de la fraction volumique pour un temps de mélangeage donné (figures III.13).

La portée décroît avec le temps de mélangeage pour les mélanges chargés à 14% (figure III.12(a)) et augmente pour les mélanges chargés à 20% (figure III.12(b)). La portée décroît également avec la fraction volumique pour les mélanges de la série A (figure III.13). On sait que la dispersion des charges dans le mélange est, en plus du temps de mélangeage, également due aux forces de cisaillement entre charges qui tend à homogénéiser le mélange. Plus on met de charges, plus les forces de cisaillement sont importantes. Cette décroissance de la portée s'atténue néanmoins pour des taux compris entre 14 et 20%. En effet, l'amélioration de l'homogénéisation du mélange avec la fraction volumique voit son effet diminuer pour de plus forts taux, dû à une gêne des charges entre elles.



(a) Covariance.

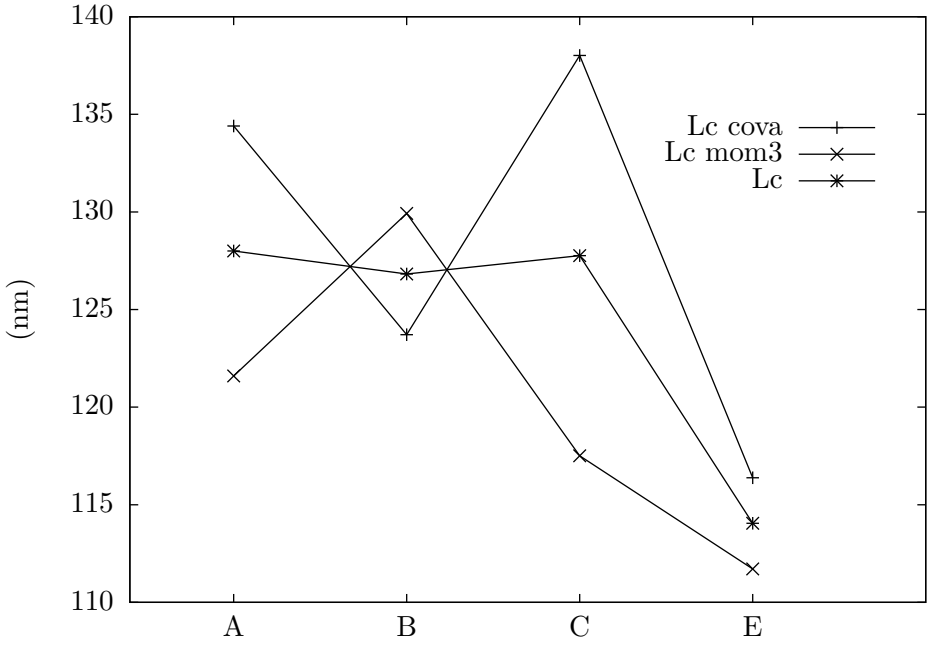


(b) Moment d'ordre trois.

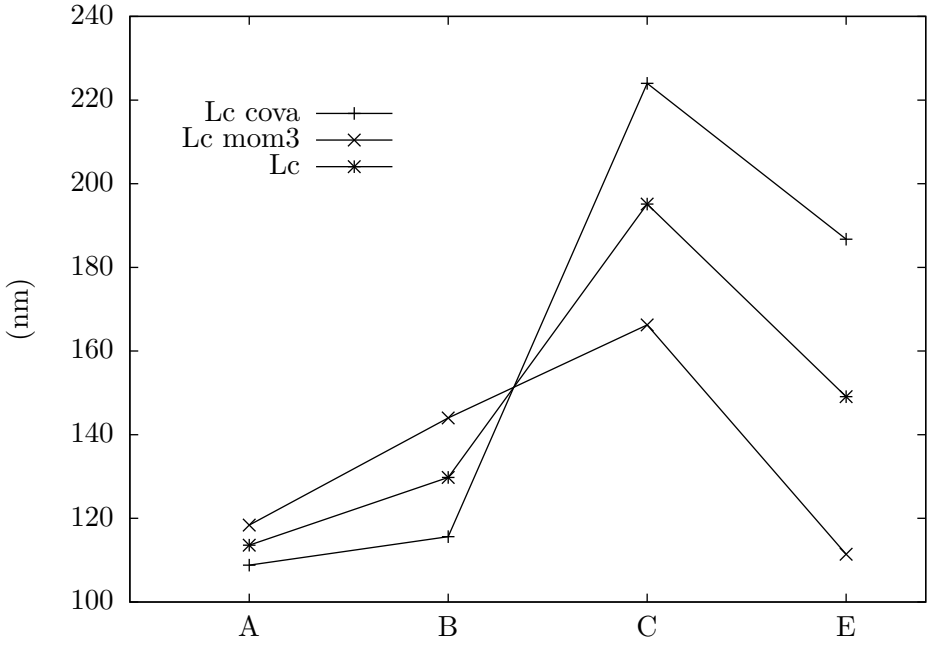
Fig. III.11 – Principe de la détermination des bornes de la portée.

	$A-8\%$	$A-14\%$	$A-20\%$	$B-14\%$	$B-20\%$	$C-14\%$	$C-20\%$	$E-14\%$	$E-20\%$
$L_C moy$ covariance									
(p)	65	42	34	38.66	36.13	43.13	70	36.37	58.36
(nm)	208	134.4	108.8	123.712	115.616	138.016	224	116.384	186.752
$L_C sup$ covariance									
(p)	70.50	41.04	38.50	42	37.94	51	91	40.90	65.55
(nm)	225.6	131.328	123.2	134.4	121.408	163.2	291.2	130.88	209.76
$L_C inf$ covariance									
(p)	56.60	39.94	29.92	36.21	34.40	36.17	60.20	32.19	36.09
(nm)	181.12	127.808	95.744	115.872	110.08	115.744	192.64	103.008	115.488
$L_C moy$ moment ordre 3									
(p)	56.16	38	37	40.60	45.00	36.72	51.95	34.91	34.82
(nm)	179.712	121.6	118.4	129.92	144.00	117.504	166.24	111.712	111.424
$L_C sup$ moment ordre 3									
(p)	39.84	37.93	54.00	46.00	53.00	45.27	63.84	37.76	37.25
(nm)	127.488	121.376	172.8	147.2	169.6	144.864	204.384	120.832	119.2
$L_C inf$ moment ordre 3									
(p)	48.00	34.10	32.00	36.58	44.00	32.50	44.36	32.36	32.29
(nm)	153.6	109.12	102.4	117.056	140.8	104.0	141.952	103.552	103.328
L_C moyenne									
(p)	60.58	38	37	39.63	40.56	39.93	60.98	35.64	46.59
(nm)	193.87	121.6	118.4	126.82	129.79	127.76	195.136	114.048	149.088

Tab. III.2 – Portées mesurées sur les courbes de moments - bornes et moyennes.



(a) $Vv_{NC} = 0.14$.



(b) $Vv_{NC} = 0.20$.

Fig. III.12 – Evolution de la portée en fonction du temps de mélangeage à fraction volumique de charges donnée.

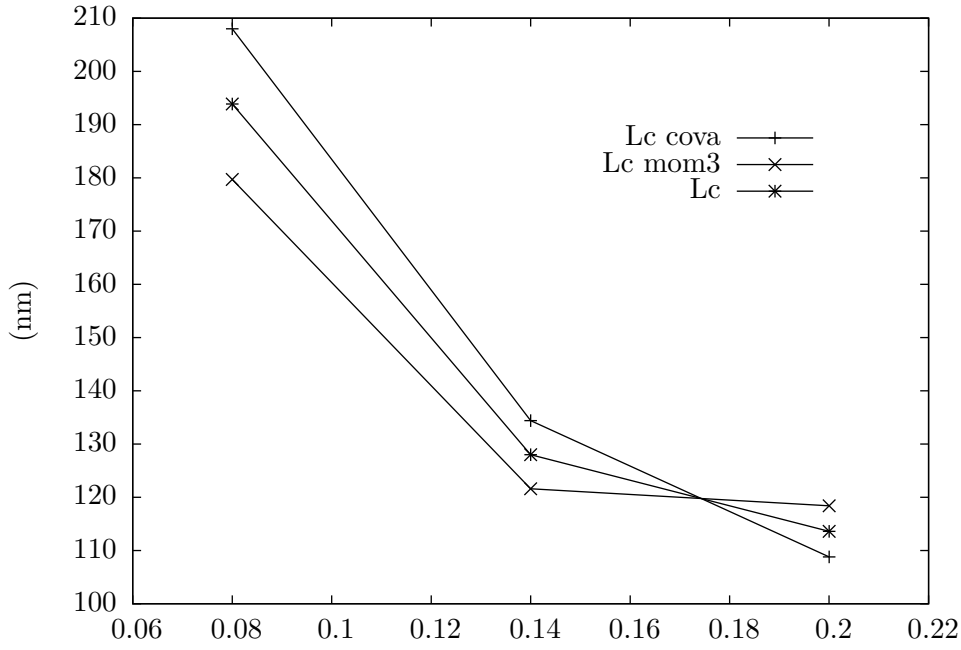


Fig. III.13 – Evolution de la portée en fonction de la fraction volumique pour la série A.

Conclusion

On a caractérisé mathématiquement certains aspects de la morphologie de la microstructure en analysant les images obtenues au microscope électronique à transmission préalablement segmentées. La segmentation reste un point sensible que l'on pourrait écarter en imaginant analyser directement des images en nuances de gris. L'ensemble des données vont être utilisées dans le chapitre suivant pour modéliser la microstructure et plus exactement identifier les paramètres du modèle.

Chapitre -IV-

Modélisation de la microstructure et méthode d'identification des paramètres

Après avoir observé et caractérisé la microstructure par l'analyse des images MET binarisées ; l'objectif, à présent, est de pouvoir simuler cette microstructure en la modélisant par des outils de la morphologie mathématique. Ce chapitre se fixe comme objectif de présenter le modèle multi-échelles de base de ce type de microstructure ainsi que la méthode adoptée pour identifier les paramètres.

Contents

IV.1 Modélisation de la microstructure **48**
- IV.1.1 Processus ponctuel de Poisson 48
- IV.1.2 Schéma booléen 48
- IV.1.3 Modèle à trois échelles 49
- IV.1.4 Correction d'épaisseur 52

IV.2 Méthode d'identification des paramètres du modèle **54**
- IV.2.1 Algorithme d'identification 54
- IV.2.2 Ajustement analytique (I) 55
- IV.2.3 Optimisation numérique (II) 57

IV.1 Modélisation de la microstructure

IV.1.1 Processus ponctuel de Poisson

On utilise un modèle probabiliste obtenu par implantation de grains primaires sur des germes ponctuels aléatoires (points). Les processus ponctuels sont à la base de la plupart des modèles d'ensembles aléatoires. L'un des modèles les plus connus est le processus d'implantation de points selon une loi de Poisson. On introduit la probabilité $P(N)$ qui correspond à la probabilité que N points Poissonniens soient implantés dans un volume V (équation IV.1). La loi de Poisson est de paramètre θV et les espérance et variance sont confondues. Les coordonnées de chaque point sont tirés aléatoirement selon une loi uniforme. Le processus de Poisson est bien adapté aux structures aléatoires et isotropes, il est à la base de la plupart des modèles probabilistes [Serra, 1982], [Stoyan et al., 1995]. L'utilisation du processus de Poisson pour la génération de polygones de Voronoi selon une triangulation de Delaunay est sûrement la plus connue.

$$P(N) = exp(-\theta V)\frac{(-\theta V)^N}{N!} \tag{IV.1}$$

IV.1.2 Schéma booléen

Un schéma booléen est l'union des grains implantés aux points poissonniens. Le schéma booléen introduit par G.Matheron [Matheron, 1967] [Matheron, 1975] [Serra, 1982] [Jeulin, 1991], modèle de base de la morphologie mathématique, est bien adapté à la description d'ensemble biphasés de morphologies diverses. Le schéma booléen est surtout utilisé quand l'une des phases se détache nettement sur un fond uniforme sans qu'apparaissent de regroupements en amas. Le schéma booléen se construit en deux étapes :

- implantation de points suivant un processus de Poisson de densité θ,
- en chaque point du processus de Poisson, germination d'un grain primaire aléatoire dont la forme est connue (polyèdre, sphère, etc...)

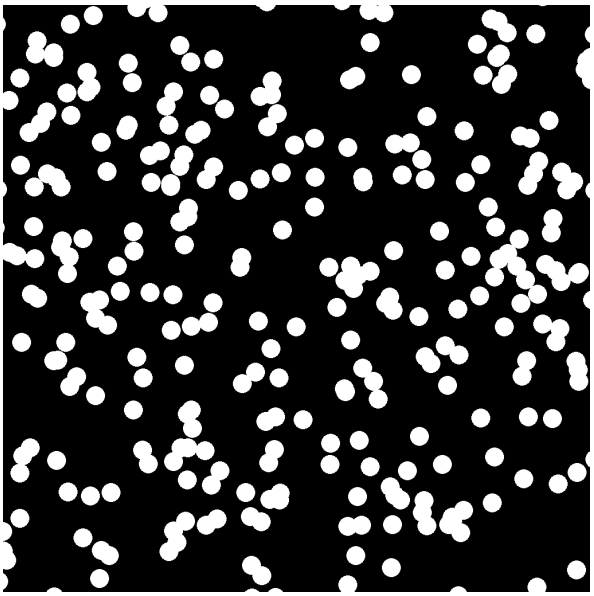


Fig. IV.1 – Simulation d'un schéma booléen de sphères - Micromorph©.

Dans le schéma booléen général, les grains primaires A' sont quelconques, par exemple une population de sphères de rayons aléatoires suivant une loi exponentielle. Dans le modèle booléen il peut y avoir inter-pénétration des grains entre eux, à la différence d'un schéma de boules dures pour lequel lors de l'implantation des points de Poisson une distance de répulsion entre deux points distincts est imposée. Le schéma booléen de sphères est choisi dans le cadre de l'étude (figure IV.1). Pour un volume V le nombre moyen de sphères implantées est $\overline{N} = \theta V$. On relie la fraction volumique des sphères Vv à la densité de points de Poisson θ *via* le volume moyen d'une sphère $\overline{V_S}$ (équation IV.2).

$$1 - Vv = exp(-\theta \overline{V_S}) \tag{IV.2}$$

A partir de la relation IV.3 exprimée en fonction de la capacité de Choquet analytique $T(K)$ d'un schéma booléen de grains primaires A', on obtient la covariance d'un schéma booléen dans le cas où l'élément structurant K est un bipoint de longueur h (équation IV.4).

$$1 - T(K) = (1 - Vv)^{\frac{\mu(A' \oplus K)}{\mu(A')}} \tag{IV.3}$$

$$Q(h) = (1 - Vv)^{2 - r(h)} \tag{IV.4}$$

avec $r(h)$ le covariogramme géométrique normalisé caractéristique du grain (III.2.3), qui s'écrit en fonction du covariogramme géométrique $K(h)$ qui a comme expression dans le cas d'une population de sphères aléatoires de rayon R suivant une loi de probabilité $f(x)$ [Jeulin, 1991] (équation IV.5).

$$K(h) = \frac{\pi}{6}\left(\int_h^\infty x^3 f(x)dx - \frac{3h}{2}\int_h^\infty x^2 f(x)dx + \frac{h^3}{2}\int_h^\infty f(x)dx\right) \tag{IV.5}$$

On exprime alors le covariogramme géométrique normalisé $r(h)$ (équation IV.6), dans le cas de sphères de rayon constant R (équation IV.7) avec $K(0) = \frac{4}{3}\pi R^3$.

$$r(h) = \frac{K(h)}{K(0)} \tag{IV.6}$$

$$\begin{cases} r(h) = 1 - \dfrac{3h}{4R} + \dfrac{1}{16}\dfrac{h^3}{R^3} & si \quad h \neq 2R \\ 0 \quad sinon \end{cases} \tag{IV.7}$$

IV.1.3 Modèle à trois échelles

Pour de nombreux matériaux il est assez fréquent de devoir utiliser une combinaison de plusieurs ensembles aléatoires pour les modéliser [Jeulin and Le Coënt, 1995] ; c'est le cas des élastomères chargés qui présentent plusieurs échelles identifiées sur des images MET dans le chapitre III. Le modèle ici présenté [Savary, 1998] [Savary et al., 1999] [Delarue, 2001] [Moreaud and Jeulin, 2005] est un modèle qui résulte de la combinaison de plusieurs schémas booléens. Les trois zones identifiées au MET sont chacune représentées par un schéma booléen de sphères de rayon constant.

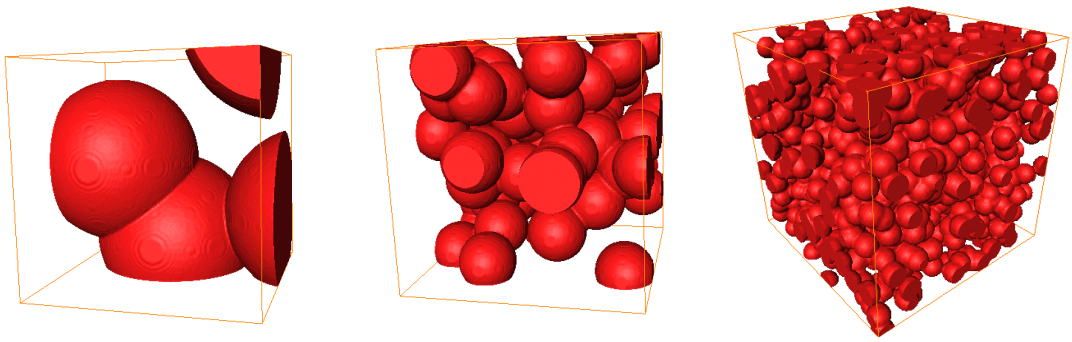
Un premier schéma booléen définit l'échelle d'exclusion représentant la matrice élastomère et qui, comme son nom l'indique, exclue toute présence de charges (figure IV.2(a)). Un second schéma booléen définit l'échelle d'inclusion décrivant les zones d'agrégats de noir de carbone (figure IV.2(b)). Enfin un troisième schéma booléen représente l'échelle des particules (figure

IV.2(c)).

On implante les trois schémas booléens de sphères dans le volume d'étude V avec pour chaque schéma un couple de paramètres (θ,R) (tableau IV.1). Ce couple de paramètres fournit la densité de Poisson du processus d'implantation des centres des sphères et leur rayon qui est une donnée nécessaire pour le processus de germination.

Exclusions	Inclusions	Particules
θ_e , R_e	θ_i , R_i	θ_e , R_p

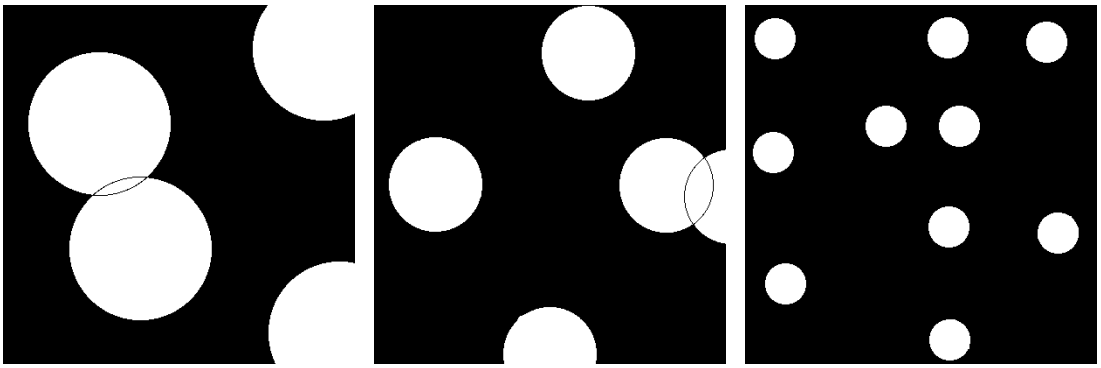
Tab. IV.1 – Paramètres des schémas booléens de sphères pour chacune des échelles de la microstructure.



(a) Exclusions. (b) Inclusions. (c) Particules.

Fig. IV.2 – Schémas booléens associés à chaque échelle.

Deux choix sont proposés pour définir le modèle de combinaison des trois schémas booléens ; le modèle d'intersection des trois schémas (paragraphe a)) et le modèle de Cox (paragraphe b)) . Dans un souci de compréhension on choisit ici de présenter le cas bidimensionnel (figure IV.3).



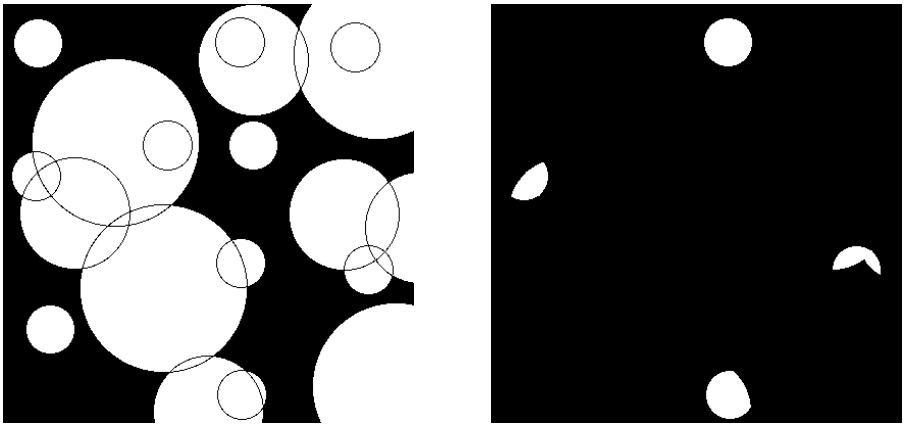
(a) Exclusions. (b) Inclusions. (c) Particules.

Fig. IV.3 – Schémas booléens associés à chaque échelle - cas 2D.

a) Intersection des trois schémas booléens

Le modèle multi-échelle défini précédemment peut être le résultat de l'intersection des ensembles générés par ces trois schémas (équation IV.8). Soient A_p, A_i, A_e respectivement les ensembles, de particules, d'inclusions et d'exclusions. Les charges de noir de carbone finalement récupérées dans la microstructure résultante sont décrites par l'ensemble A_{NC} (figure IV.4).

$$A_{NC} = A_p \cap A_i \cap (A_e)^c \tag{IV.8}$$



(a) Implantation des trois schémas. (b) Microstructure finale.

Fig. IV.4 – Modèle d'intersection de trois schémas booléens.

Pour ce modèle on exprime la fraction volumique finale comme étant le produit des trois autres fractions (équation IV.9).

$$Vv_{NC} = Vv_p \times Vv_i \times (1 - Vv_e) \tag{IV.9}$$

L'utilisation de ce modèle présente l'avantage de connaître l'expression analytique de sa covariance (équation IV.10). La covariance résultant de cette intersection est le produit des trois covariances de chacun des schémas booléens (équation IV.11).

$$C(h) = C_p(h) \times C_i(h) \times Q_e(h) \tag{IV.10}$$

$$\begin{cases} C_p(h) = Q_p(h) + 1 - 2 \times (1 - Vv_p) \\ C_i(h) = Q_i(h) + 1 - 2 \times (1 - Vv_i) \\ Q_e(h) = (1 - Vv_e)^{2 - r_e(h)} \end{cases} \tag{IV.11}$$

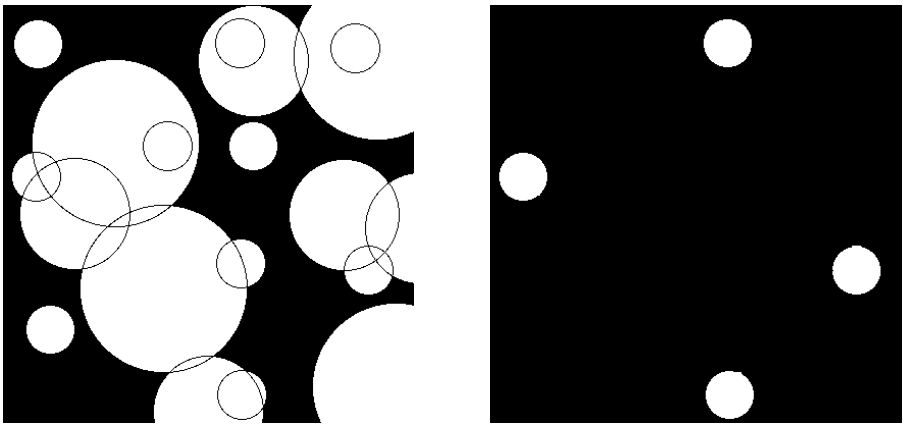
avec :

$$\begin{cases} Q_p(h) = (1 - Vv_p)^{2 - r_p(h)} \\ Q_i(h) = (1 - Vv_i)^{2 - r_i(h)} \end{cases} \tag{IV.12}$$

Ce modèle présente l'inconvénient de ne pas conserver la forme sphérique des particules de carbone. Un autre modèle est suggéré afin de décrire de manière plus réaliste la forme des particules. On parle de schéma booléen construit sur un processus ponctuel de Cox.

b) Modèle de Cox

On implante les trois schémas booléens de sphères décrivant chaque échelle et on ne conserve finalement que les particules dont les centres sont placés dans les zones décrites par l'intersection des ensembles d'inclusions et du complémentaire d'exclusions $(A_i \cap (A_e)^c)$ (figure IV.5).



(a) Implantation des trois schémas. (b) Microstructure finale.

Fig. IV.5 – Modèle de Cox.

Ce modèle présentant l'avantage de conserver la forme sphérique des particules de noir de carbone, il est tout naturellement retenu pour décrire la morphologie de la microstructure multi-échelles des élastomères chargés. Ce modèle a été implémenté dans ZéBuLoN[1] sous forme de plugin en s'inspirant largement de l'algorithme décrit par M. Moreaud et D. Jeulin ([Moreaud, 2006]). Cette implémentation s'est faite en collaboration avec F. Nguyen de l'équipe AMI[2] qui centralise tous les développements en traitement d'images et représentation de microstructures au Centre des Matériaux. L'expression analytique de la covariance du modèle de Cox est difficilement exploitable. On choisit d'approximer cette dernière en prenant l'expression de la covariance du modèle issu de l'intersection des trois schémas.

Les paramètres du modèle de Cox vont être identifiés selon une méthode précise à partir des images obtenues au microscope à transmission. Les équations analytiques de la covariance du modèle d'intersection de schémas booléens vont cependant être corrigées de manière à prendre en compte l'effet d'épaisseur des clichés à transmission. En effet, l'hypothèse de lame mince $(50 - 75\text{nm})$ pour un microscopiste, nécessite d'apporter une correction lorsqu'on cherche à modéliser la microstructure. La particule ayant un diamètre moyen de l'ordre de 30nm, on observe jusqu'à deux particules dans l'épaisseur de la lamelle.

IV.1.4 Correction d'épaisseur

Sur les clichés MET on observe non pas un agencement bidimensionnel de particules mais plutôt une vue en projection du matériau étudié. Il est nécessaire de trouver les paramètres d'une lame infiniment mince. Il faut donc une correction d'épaisseur, en considérant l'effet

[1] ENSMP, ONERA, NW-Numerics
[2] Analyse Microscopie Images

de la dilatation par l'épaisseur de la lame sur les particules sphériques [Savary et al., 1999]. La correction d'épaisseur s'applique sur la fraction volumique et l'équation analytique de la covariance.

a) Correction d'épaisseur pour la fraction volumique

On considère le cas d'un modèle à une échelle et donc d'un schéma booléen de densité θ et de rayon constant R pour les sphères (les sphères sont notées A'). Soient p et q respectivement les fractions volumiques des charges de noir de carbone et de la matrice élastomère qui vérifient donc la relation $p = 1 - q$, q s'exprimant en fonction de la densité de Poisson θ (équation IV.13).

$$q = exp(-\theta\mu_3(A')) \tag{IV.13}$$

Sur les clichés MET on mesure une fraction surfacique apparente $p^* = 1 - q^*$ qui correspond à la fraction volumique d'un schéma booléen de sphères notées $A' \oplus e$ de rayon constant R dilatées d'une longueur e équivalente à l'épaisseur de la lame, mais ayant la même densité de Poisson θ que le schéma booléen de sphères du modèle.

On écrit alors q^* à partir de la mesure non pas de la sphère du schéma booléen mais de la sphère dilatée par un segment de longueur e :

$$q^* = exp(-\theta\mu_3(A' \oplus e)) \tag{IV.14}$$

En s'appuyant sur les équations IV.13 et IV.14 on obtient la relation IV.15. A partir de l'expression de $\mu_3(A')$ (équation IV.16) on obtient finalement la relation de correction de la fraction volumique q en fonction de l'épaisseur e et du rayon des sphères R (équation IV.17).

$$q^* = q^{\frac{\mu_3(A' \oplus e)}{\mu_3(A')}} \tag{IV.15}$$

$$\begin{cases} \mu_3(A') = \frac{4}{3}\pi R^3 \\ \mu_3(A' \oplus e) = \frac{4}{3}\pi R^3 + e\pi R^2 \end{cases} \tag{IV.16}$$

$$q = (q^*)^{\frac{1}{1+\frac{3e}{4R}}} \tag{IV.17}$$

b) Correction d'épaisseur pour la covariance

Soit $A_{NC} \oplus e$ l'ensemble des charges de noir de carbone dilaté d'une épaisseur e (équation IV.18). En faisant l'hypothèse que les rayons des sphères des schémas booléens d'inclusions et d'exclusions, générant les ensembles A_i et $(A_e)^c$, sont très grands devant la distance e, on ne considère que la dilatation des particules dans l'épaisseur (équation IV.19). On obtient donc une nouvelle expression pour la covariance analytique du noir de carbone (équation IV.20).

$$\begin{cases} A_{NC} \oplus e = (A_p \cap A_i \cap (A_e)^c) \oplus e \\ A_{NC} \oplus e \subset (A_p \oplus e) \cap (A_i \oplus e) \cap ((A_e)^c \oplus e) \end{cases} \tag{IV.18}$$

$$(A_p \cap A_i \cap (A_e)^c) \oplus e \simeq (A_p \oplus e) \cap A_i \cap (A_e)^c \tag{IV.19}$$

$$C_{NC\oplus e}(h) = C_{p\oplus e}(h) \times C_i(h) \times Q_e(h) \tag{IV.20}$$

On écrit la covariance $C_{p\oplus e}(h)$ (équation IV.21) en fonction de $Q_{p\oplus e}(h)$ (équation IV.22) .

$$\begin{cases} C_{p\oplus e}(h) = Q_{p\oplus e}(h) + 1 - 2 \times Q_{p\oplus e}(0) \\ C_{p\oplus e}(h) = Q_{p\oplus e}(h) + 1 - 2 \times q^* \end{cases} \tag{IV.21}$$

$$Q_{p\oplus e}(h) = (q^*)^{2-r_{A'_{p\oplus e}}(h)} \tag{IV.22}$$

avec :

$$\begin{cases} r_{A'_{p\oplus e}}(h) = \frac{K_{A'_{p\oplus e}}(h)}{K_{A'_{p\oplus e}}(0)} \\ K_{A'_{p\oplus e}}(h) = K_S(h) + e \times K_D(h) \end{cases} \tag{IV.23}$$

$K_S(h)$ est le covariogramme de sphères de rayon constant R et $K_D(h)$ celui de disques de rayon constant R.

$$\begin{cases} K_S(h) = \frac{4}{3}\pi R^3 \times (1 - \frac{3h}{4R} + \frac{h^3}{16R^3}) \quad pour \quad h \leq 2R \\ 0 \quad sinon. \end{cases} \tag{IV.24}$$

A partir de la définition du covariogramme géométrique normalisé on obtient :

$$r_{A'_{p\oplus e}}(h) = \frac{K_S(h) + e \times K_D(h)}{K_S(0) + e \times K_D(0)} \tag{IV.25}$$

A chaque échelle sont associés deux paramètres ; le rayon des sphères R et la fraction volumique Vv. On a donc en tout, sans faire d'hypothèse sur la microstructure, six paramètres contenus dans le modèle et qui doivent être identifiés.

IV.2 Méthode d'identification des paramètres du modèle

IV.2.1 Algorithme d'identification

On différencie les paramètres connus de ceux que l'on doit identifier (tableau IV.2). L'identification des paramètres s'articule autour de deux étapes. Une première consiste à estimer un jeu de paramètres initial en ajustant la courbe de covariance analytique d'un modèle d'intersection de schémas booléens avec la courbe de covariance expérimentale moyenne.

Une seconde étape consiste, à optimiser le jeu de paramètres initial par rapport à la covariance et au moment d'ordre trois. Cette méthode d'identification trouve son originalité dans la seconde étape qui consiste à optimiser sur des simulations de microstructures.

En effet, on compare les courbes de covariance et de moment d'ordre trois de coupes épaisses simulées par le modèle booléen de Cox (MET numérique) aux courbes de covariance et de moment d'ordre trois expérimentales moyennes. On choisit le mélange de la série B chargé à 20% pour illustrer la démarche.

Paramètres connus	Paramètres inconnus
e	Vv_p, Vv_e
Vv_{NC}	R_i, R_e , Vv_i

Tab. IV.2 – Paramètres à identifier.

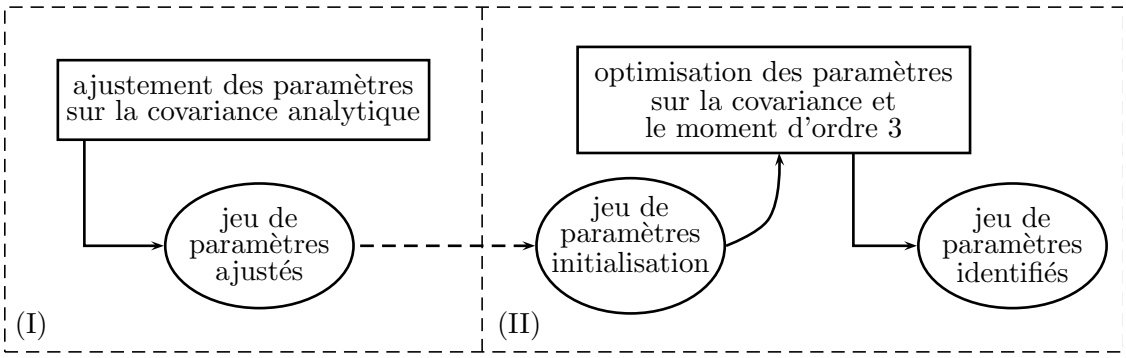


Fig. IV.6 – Algorithme d'identification des paramètres du modèle de Cox.

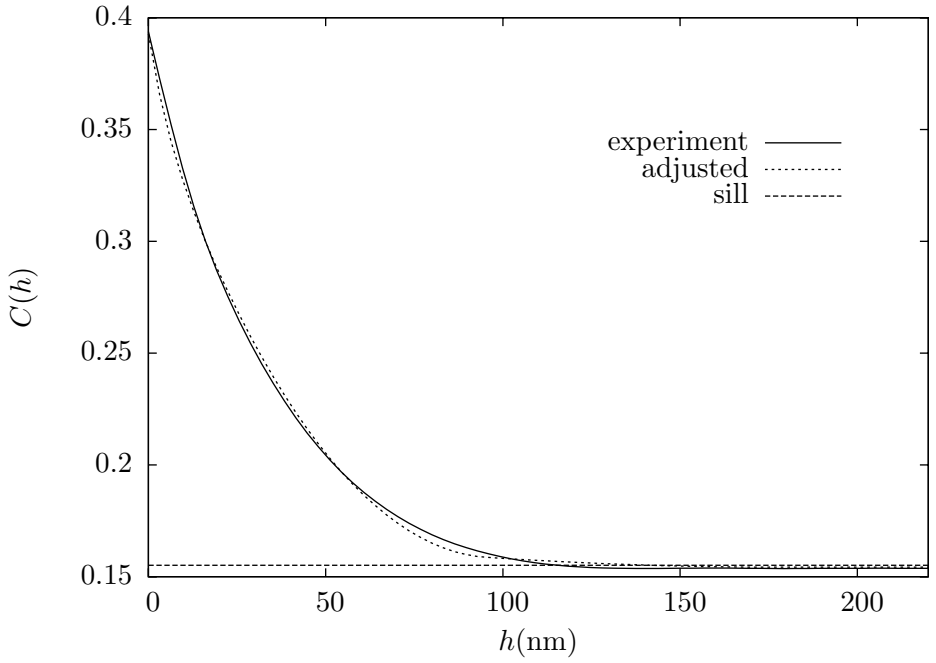
IV.2.2 Ajustement analytique (I)

Dans cette étape on estime les paramètres initiaux du modèle (avant optimisation) en ajustant les paramètres de la covariance analytique du modèle d'intersection de schémas booléens sur la covariance expérimentale moyenne.

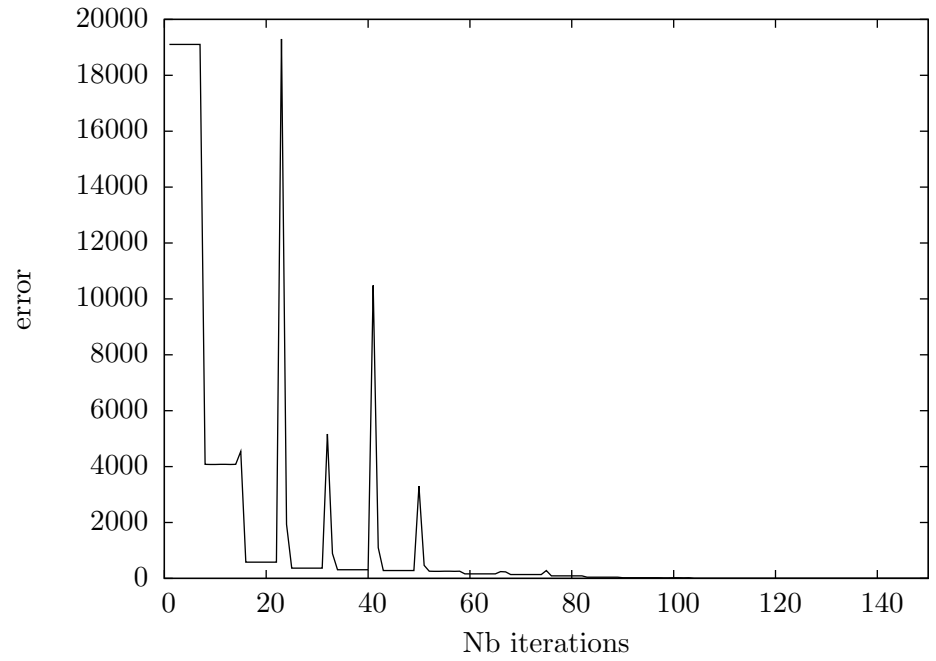
Mélange $B20\%$
$Vv_{p\oplus e} = 92.77\%$, $R_p = 12.8$nm
$Vv_i = 47.09\%$, $R_i = 47.55$nm
$Vv_e = 10.07\%$, $R_e = 87.71$nm

Tab. IV.3 – Jeu de paramètres ajustés sur la covariance analytique pour le mélange $B20\%$

En corrigeant la fraction volumique de particule $Vv_{p\oplus e}$ vis-à-vis de l'épaisseur (équation IV.17) on obtient $Vv_p = 48\%$. On obtient alors une fraction volumique de charges de noir de carbone de 19.7% (équation IV.9), avec une erreur sur 1.5% sur celle du mélange. Ce jeu de paramètres doit à présent être optimisé sur les simulations de microstructures basées sur le modèle de Cox.



(a) Covariance ajustée.



(b) Courbe d'erreur fonction du nombre d'itérations du calcul.

Fig. IV.7 – Résultat de l'ajustement de la covariance analytique sur la covariance expérimentale pour le mélange $B20\%$.

IV.2.3 Optimisation numérique (II)

On effectue une optimisation des paramètres du modèle sur les simulations de microstructures afin de soulever les approximations faites sur la covariance analytique. Les paramètres à optimiser sont décrits dans le tableau IV.8.

Paramètres à optimiser
Vv_p, Vv_i, Vv_e R_i, R_e, R_p

Fig. IV.8 – Paramètres à optimiser.

On effectue une comparaison entre la courbe de covariance moyenne d'une cinquantaine de simulations et celle issue de l'expérience. L'optimisation s'effectue à l'aide des outils d'optimisation présents dans ZéBuLoN. Un fichier input ZéBuLoN permet d'automatiser le processus faisant appel à ©Matlab pour les mesures de moments.
On simule des coupes épaisses de 40nm d'épaisseur que l'on projette ensuite dans le plan qu'on décide d'appeler image MET numérique (figure IV.9).

En fonction de l'écart existant (erreur) entre les courbes de moments simulées et expérimentales, les valeurs des paramétres sont (ou pas) incrémentés d'un pas défini selon l'algorithme par la méthode du gradient. On fixe l'erreur critère pour laquelle les paramètres sont optimisés à 10^{-5}. Les figures IV.11 et IV.12(a) présentent les résultats de covariance et de moment d'ordre trois optimisés. La figure IV.12(b) présente l'évolution de l'erreur du calcul d'optimisation en fonction du nombre d'itérations.

Cette étape d'optimisation permet de lever les deux principales approximations faites sur le modèle. D'une part, on utilise la covariance analytique du modèle d'intersection de trois schémas booléens pour le modèle de Cox ; d'autre part, on fait le choix de négliger la taille des sphères d'inclusion et d'exclusion par rapport à l'épaisseur de la lamelle d'observation MET.

Pour permettre la validation du modèle morphologique identifié, on mesure en post-processing les courbes d'ouverture et de fermeture expérimentales et issues des simulations avec le jeu de paramètres finalement optimisé (figures IV.13(a) et IV.13(b)).

L'ouverture (ou la fermeture) correspond à une érosion (ou une dilatation) par un élément structurant de forme et de taille définies suivie d'une dilatation (ou d'une érosion) par ce même élément. Dans le cas de l'ouverture, tous les objets de tailles inférieures à la taille de l'élément structurant se voient alors disparaître. On obtient ces courbes en ouvrant (ou fermant) les images par un disque de diamètre croissant dont la valeur est définie en abscisse. L'ordonnée correspond alors à la fraction surfacique de l'image après ouverture (ou fermeture).

L'idée est donc de confronter ces courbes expérimentales et issues de la simulation pour chacune des opérations (ouverture et fermeture) afin de valider l'identification. La confrontation passe notamment par la mesure de l'écart relatif entre les données expérimentales et issues de la simulation des courbes normalisées d'ouverture (équation IV.26) et de fermeture

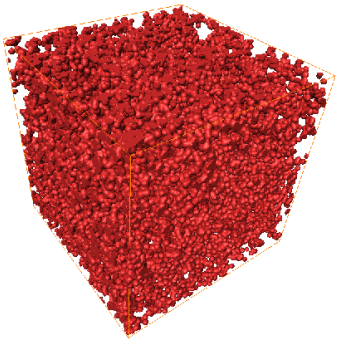
(équation IV.27) :

$$\frac{P\{x \in A\} - P\{x \in AK_\lambda\}}{P\{x \in A\}} \tag{IV.26}$$

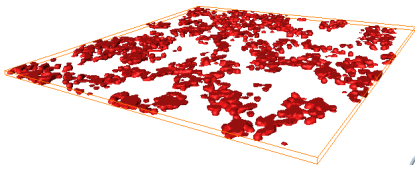
$$\frac{P\{x \in AK_\lambda\} - P\{x \in A\}}{1 - P\{x \in A\}} \tag{IV.27}$$

On mesure également les médianes sur les courbes d'ouverture et de fermeture normalisées qui correspondent à la valeur de ces courbes à 50%. L'ensemble des données de validation (erreurs et médianes) est défini dans le tableau IV.14.

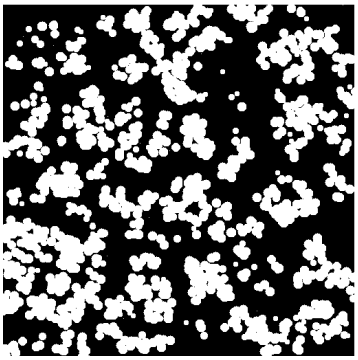
Les résultats d'identification des paramères pour l'ensemble des mélanges de l'étude sont présentés dans l'annexe D.



(a) Volume de côté 1600nm.

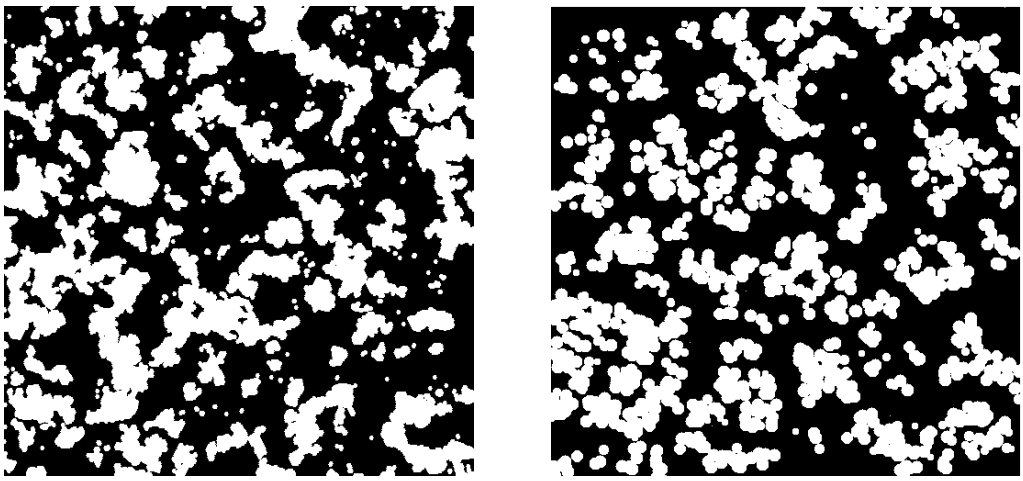


(b) Extraction d'une lamelle.



(c) Projection dans le plan.

Fig. IV.9 – Elaboration d'un cliché MET numérique.



(a) Expérimental. (b) Numérique

Fig. IV.10 – Clichés du mélange $B20\%$ optimisé sur le modèle de Cox.

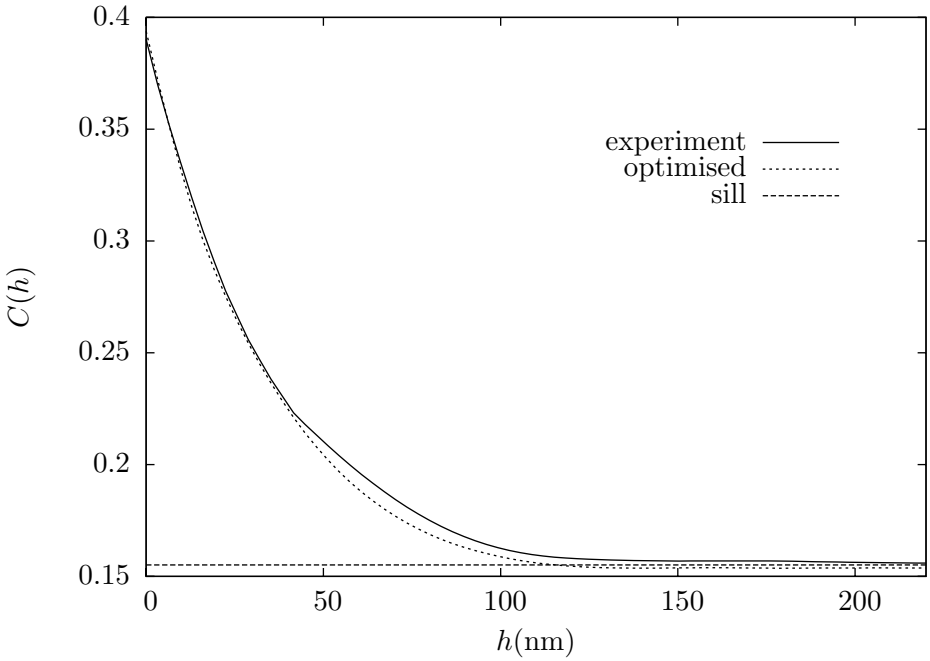
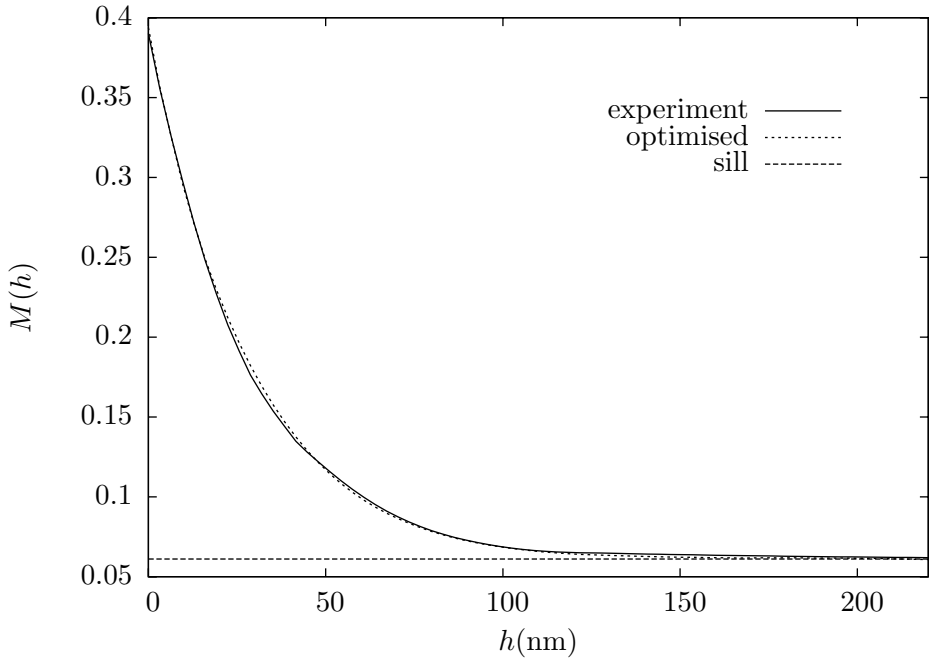
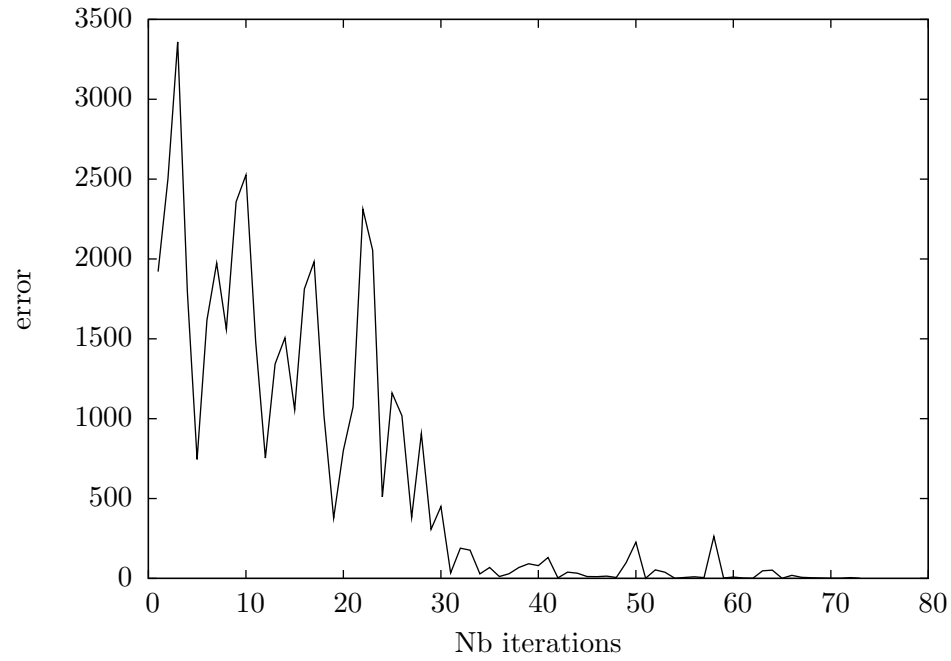


Fig. IV.11 – Courbe de covariance optimisée - $B20\%$.

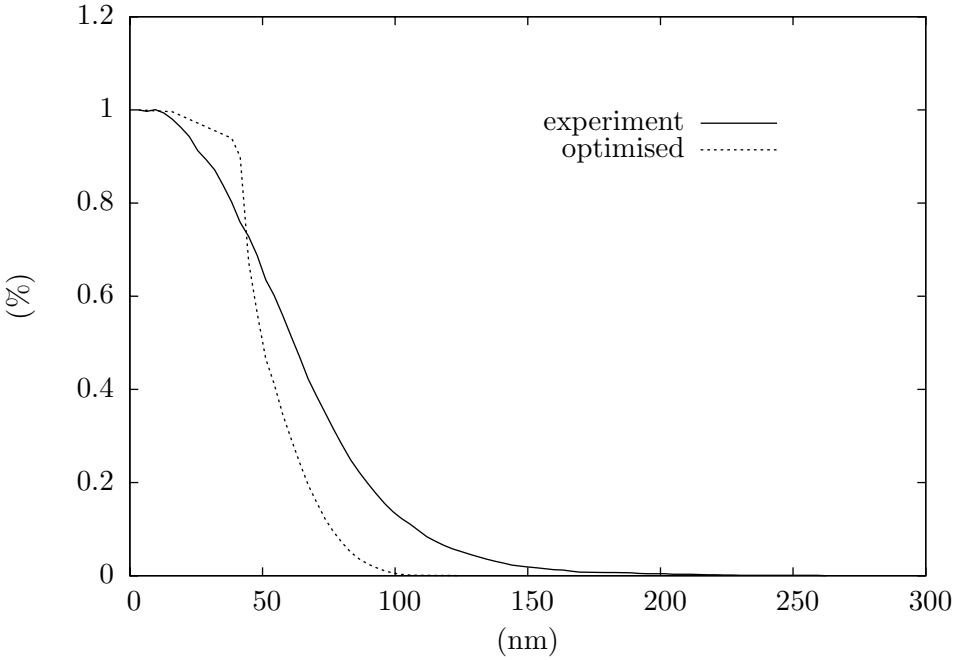


(a) Courbe de moment d'ordre trois optimisée.

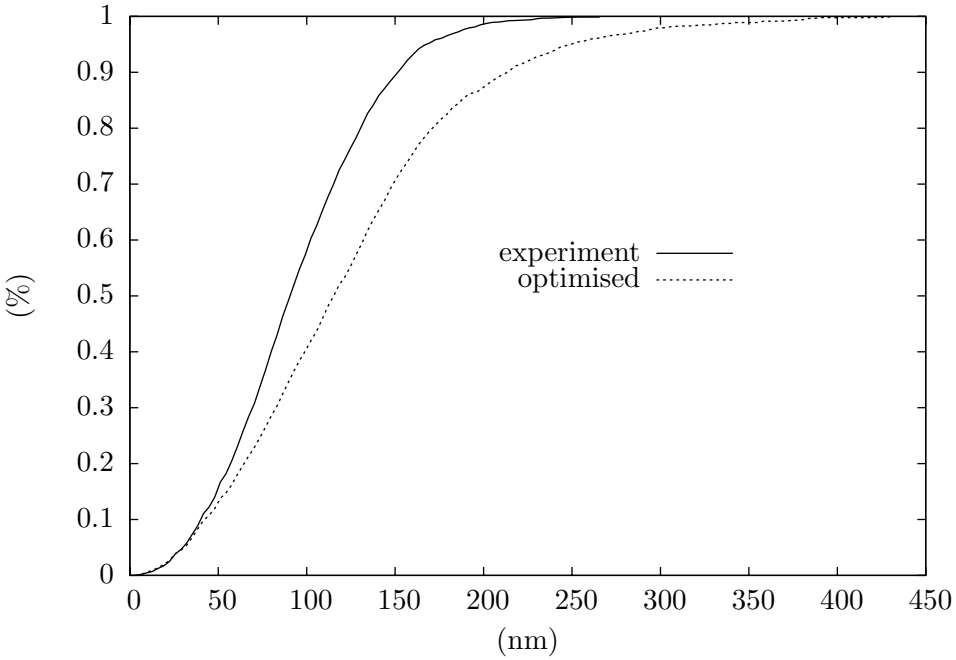


(b) Courbe d'erreur en fonction du nombre d'itérations.

Fig. IV.12 – Optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle de Cox.



(a) Courbe d'ouverture simulée.



(b) Courbe de fermeture simulée.

Fig. IV.13 – Validation de l'optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle de Cox.

	erreurs	médianes expérimentales	médianes simulations
ouverture	0.01	19.32p (61.82nm)	15.65p (50.08nm)
fermeture	0.005	28.85p (90.40nm)	36.13p (115.62nm)

Fig. IV.14 – Mesures d'erreurs et de médianes pour la validation du modèle morphologique identifié.

Conclusion

A partir d'une combinaison de trois schémas booléens, la microstructure d'un élastomère chargé en noir de carbone a été modélisée, simulée et confrontée à des images MET. Cette combinaison est nécessaire pour mettre en évidence le caractère multi-échelle de la microstructure. On a proposé une méthode d'identification des paramètres du modèle qui trouve son originalité dans l'étape d'optimisation sur les simulation de clichés MET numériques. De toute évidence, on peut espérer améliorer le modèle et/ou la méthode d'identification pour minimiser les erreurs sur les courbes morphologiques d'ouverture et de fermeture obtenues dans le cadre d'une première validation du modèle.

Chapitre -V-

Amélioration et validation du modèle morphologique

On souhaite dans ce chapitre enrichir la description des échelles du modèle morphologique en minimisant l'erreur sur les courbes d'ouverture et de fermeture dans la comparaison des clichés MET expérimentaux et numériques. La courbe d'ouverture décrit prinicpalement les charges de noir de carbone et donc les échelles de particules et d'inclusion du modèle tandis que la courbe de fermeture décrit la matrice élastomère et par conséquent l'échelle d'exclusion. On va donc chercher à affiner la description morphologique de la microstructure en améliorant la description des échelles du modèle, mais également en introduisant des critères supplémentaires dans l'étape d'optimisation. On validera enfin le modèle, finalement identifié, sur le critère de percolation, notion qui a été abordée dans la première partie du mémoire.

Contents

V.1 Amélioration du modèle morphologique **64**
- V.1.1 Diminution de l'erreur sur la courbe d'ouverture 64
- V.1.2 Diminution de l'erreur sur la courbe de fermeture 81

V.2 Validation du modèle morphologique **84**
- V.2.1 Mesures de fractions de surface connectées (percolation locale) 84
- V.2.2 Mesures de proportion d'échantillons percolants (percolation globale) 93

V.1 Amélioration du modèle morphologique

On illustre chaque étape de l'amélioration du modèle morphologique avec le mélange de la série B chargé à 20%. Dans un souci de compréhension, on décide de nommer différemment les modèles morphologiques améliorés. On nomme M_0 le modèle initial dans lequel chaque échelle est décrite par des sphères de rayon constant.

V.1.1 Diminution de l'erreur sur la courbe d'ouverture

a) Introduction d'une loi de distribution du rayon des sphères de particules

Dans le modèle initial M_0 , on modélise les particules par des sphères de rayon constant. Les résultats d'identification pour l'ensemble des mélanges (Annexe D) présentent des rayons de particules différents selon le matériau. Ce constat contredit l'idée selon laquelle le noir de carbone est identique d'un mélange à l'autre. On propose d'introduire au modèle morphologique une loi de distribution des rayons de particules sphériques, on nomme ce modèle M_1. Aucune donnée expérimentale ne fournit à priori d'information sur le type de loi caractérisant la dispersion de taille des particules. On décide néanmoins d'introduire une loi de type gaussienne de paramètres pertinents vis-à-vis du matériau. Ces paramètres sont l'écart type σ et la moyenne m (équation V.2) définis dans la fonction de densité de probabilité associée (équation V.1).

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp(-\frac{1}{2}(\frac{x-m}{\sigma})^2) \tag{V.1}$$

$$\begin{cases} m = \frac{R_{sup}-R_{inf}}{2}, \sigma = \frac{R_{sup}-m}{3} \\ R_{sup} = 30nm \\ R_{inf} = 10nm \\ \overline{R} = 20nm \end{cases} \tag{V.2}$$

Le nombre de paramètres finalement à optimiser se réduit, passant de six à cinq paramètres :

Paramètres à optimiser
Vv_p, Vv_i, Vv_e
R_i , R_e

Tab. V.1 – Paramètres à optimiser pour le modèle M_1.

Les tableaux V.2, V.3 et V.4 présentent les résultats d'optimisation du mélange de la série B chargée à 20% ainsi que les résultats de post-traitement (erreurs et médianes) sur les courbes d'ouverture et de fermeture (figures V.3(a) et V.3(b)). Les figures V.2(a), V.2(b) et V.1(b) présentent les courbes de moments optimisées ainsi qu'un exemple de cliché MET numérique résultant en comparaison à un des clichés segmentés du mélange $B20\%$.

L'introduction d'une loi de distribution de type gaussienne tend à faire diminuer l'erreur sur la courbe d'ouverture. En effet, l'erreur entre les données expérimentales et simulées associé à la courbe d'ouverture dans le cas du modèle M_1 avec des particules de rayon suivant une loi gaussienne ($erreur = 0.0051$) est inférieure à celle obtenue dans le cas du modèle avec des particules de rayon constant ($erreur = 0.01$). La loi de distribution de type triangle a également été testée et n'apporte aucune valeur ajoutée sur la diminution de l'erreur.

	Particule	Inclusion	Exclusion
$Vv(\%)$	66.3	32.7	7.4
R	-	16.23p	51.57p
	-	51.94nm	165.02nm

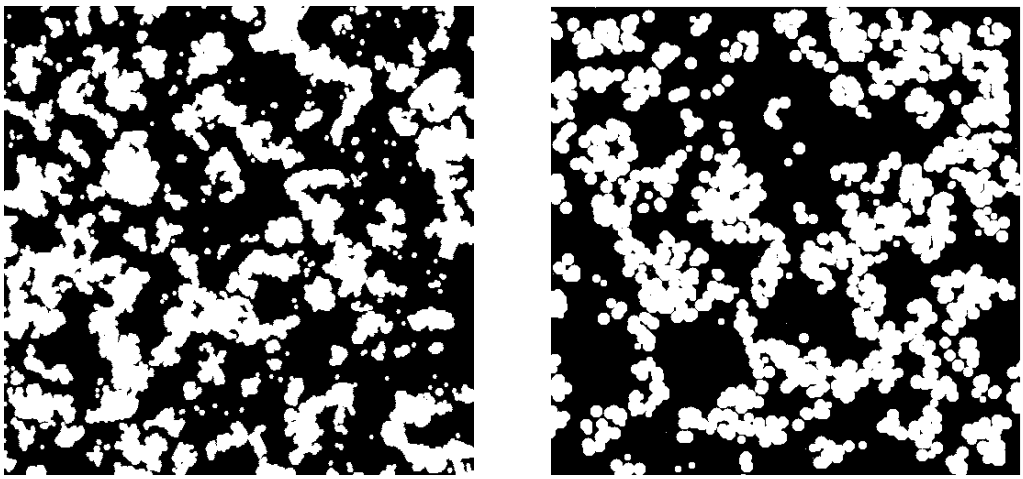
Tab. V.2 – Jeu de paramètres pour le mélange $B20\%$ optimisé sur le modèle M_1 - $Vv_{NC} = 20.08\%$ (erreur= 0.4%).

	Ouverture	Fermeture	Moments (covariance, moment d'ordre 3)
M_0	0.01	0.005	(0.038, 0.017)
M_1	0.0051	0.033	(0.038, 0.017)

Tab. V.3 – Mesures des écarts moyens entre les courbes expérimentales et simulées pour la fermeture, l'ouverture et les moments statistiques.

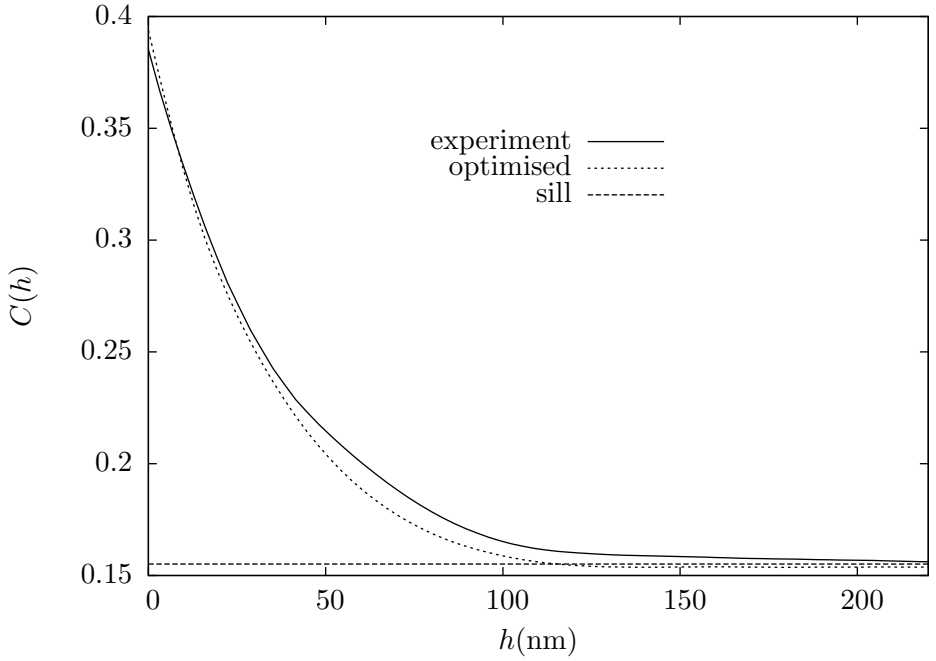
	Ouverture		Fermeture	
	expérience	*simulation*	*expérience*	*simulation*
M_0	19.32p 61.824nm	15.65p 35.33nm	28.85p 90.40nm	36.13p 115.62m
M_1	-	16.00p 51.20nm	-	39.63p 126.82nm

Tab. V.4 – Mesures des médianes sur les courbes d'ouverture et de fermeture expérimentales et simulées.

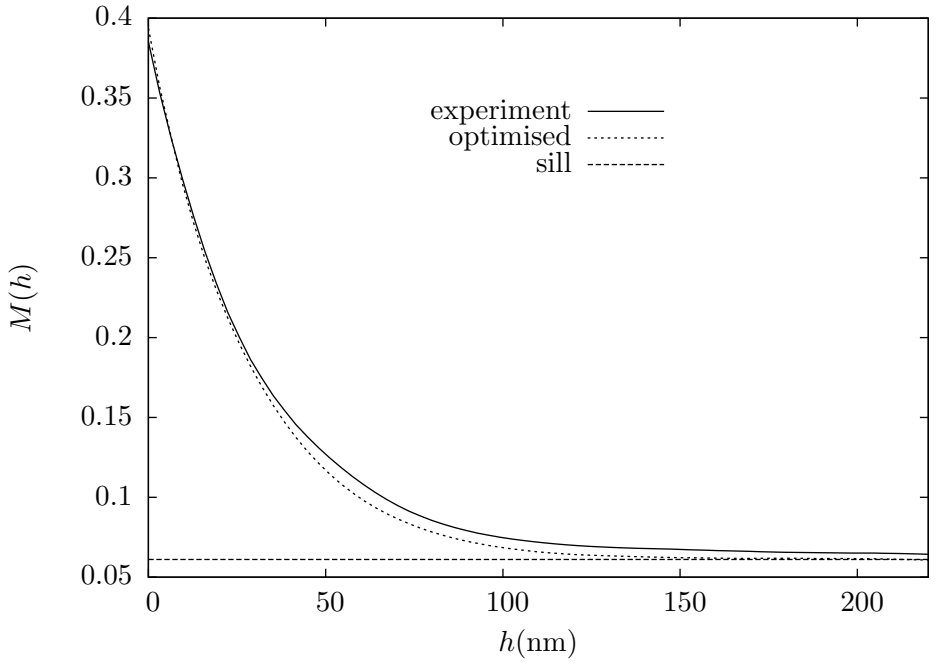


(a) Expérimental. (b) Numérique.

Fig. V.1 – Clichés du mélange $B20\%$ optimisé sur le modèle M_1.

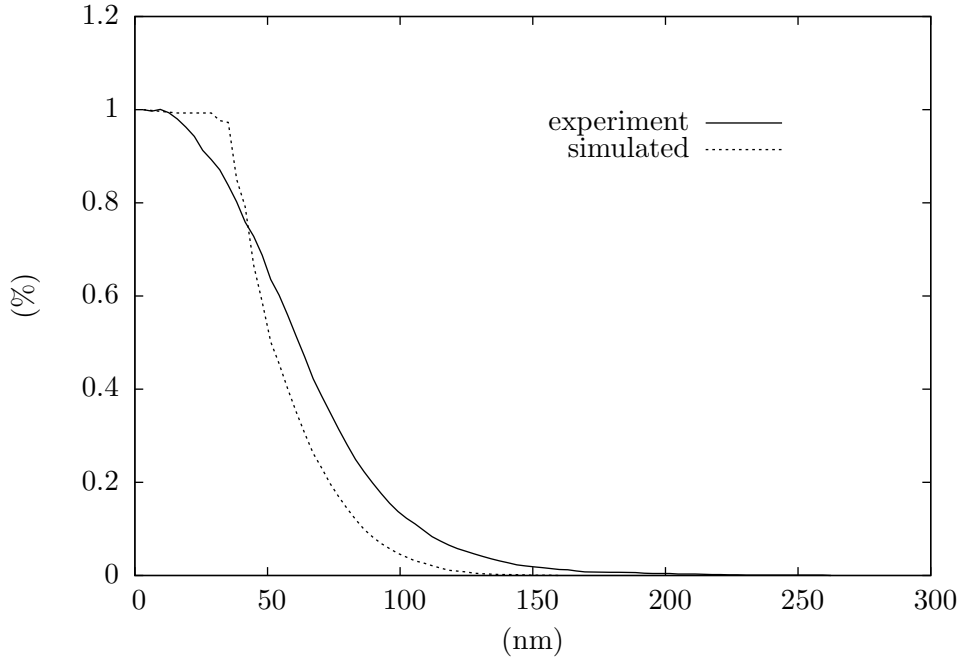


(a) Courbe de covariance optimisée.

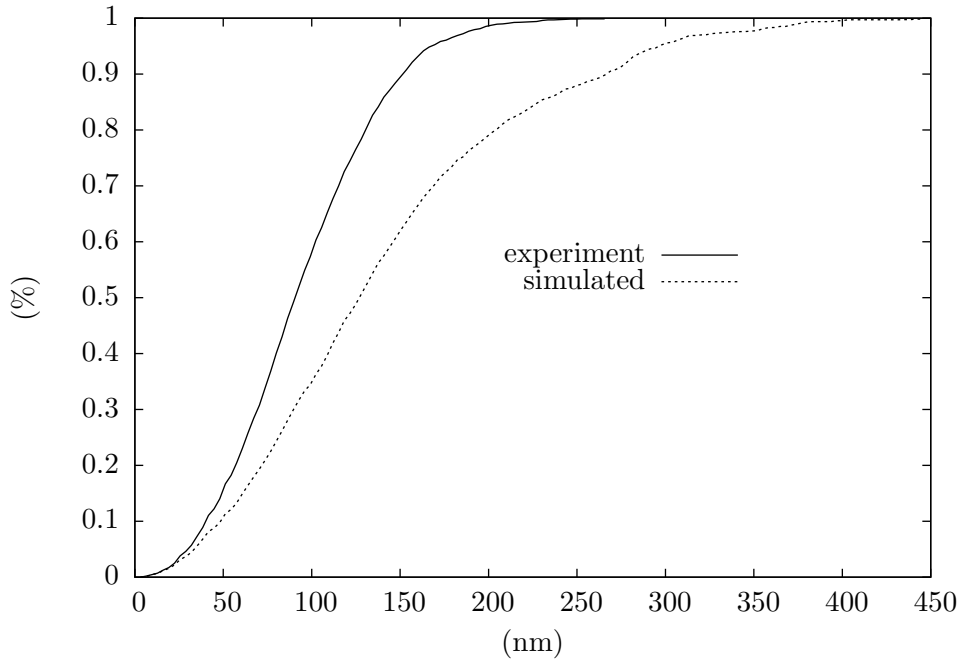


(b) Courbe de moment d'ordre trois optimisée.

Fig. V.2 – Optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle M_1.



(a) Courbe d'ouverture simulée.



(b) Courbe de fermeture simulée.

Fig. V.3 – Validation de l'optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle M_1.

b) Introduction d'une loi de distribution de la taille et étude de la forme des inclusions

Dans le modèle initial M_0 on modélise les inclusions par des sphères de rayon constant. En comparant le rayon des sphères du modèle ($\simeq$ 50nm) au rayon de la sphère enveloppante d'un agrégat (200nm), on conclue sur le fait que le modèle décrit plus justement la morphologie de l'agrégat par l'union de sphères que par une sphère unique. Ce qui laisse à penser que le choix d'une sphère pour décrire l'agrégat est trop réducteur.

On se penche dans un premier temps sur l'étude de la forme et de la distribution des tailles des inclusions à partir de données expérimentales fournies par la société Michelin. Cette étude interne a porté sur la mesure des paramètres morphologiques de l'enveloppe convexe de 5000 agrégats observés au microscope à transmission. Les images obtenues ont permis, par post-traitement, à l'aide d'outils du traitement d'image, de mesurer des données morphologiques de chacun des agrégats telles que l'aire (figure V.4(a)) ou encore le périmètre (figure V.4(b)) de l'enveloppe convexe. Les mesures sont, à l'évidence, effectuées sur des images d'agrégats projetées dans un plan.

On obtient en moyenne une aire de $26452.58nm^2$ et un périmètre de $549.88nm$. A partir des résultats expérimentaux d'aire et de périmètre pour les 5000 agrégats étudiés, on calcule le Facteur de Forme FF sur l'enveloppe convexe (figure V.5(a)) a partir de l'équation V.3 qui prend comme valeur 1 dans le cas de sphères :

$$FF = \frac{4\pi \times A_{projetee}}{P^2} \tag{V.3}$$

Le facteur de forme moyen, égal à 0.8, est inférieur à 1, ce qui laisse supposer que les enveloppes des agrégats sont plus proches d'ellipses que de cercles. En l'absence d'informations tridimensionnelles, on approche la forme de l'enveloppe des agrégats par des sphéroïdes (ellipsoïde avec deux axes identiques).

Les grandeurs géométriques des sphéroïdes sont R_1 et R_2 (Figure V.5(b)). On recherche ici les couples $\{R_1, R_2\}$ de l'enveloppe convexe projetée des agrégats, calculés à partir des données expérimentales de l'étude des 5000 agrégats. On présente les résultats des couples $\{R_1, R_2\}$ pour chacun des 5000 agrégats étudiés (figure V.6) ainsi que la démarche pour accéder à ces couples de paramètres à partir des mesures (aire projetée et périmètre de l'enveloppe convexe) :

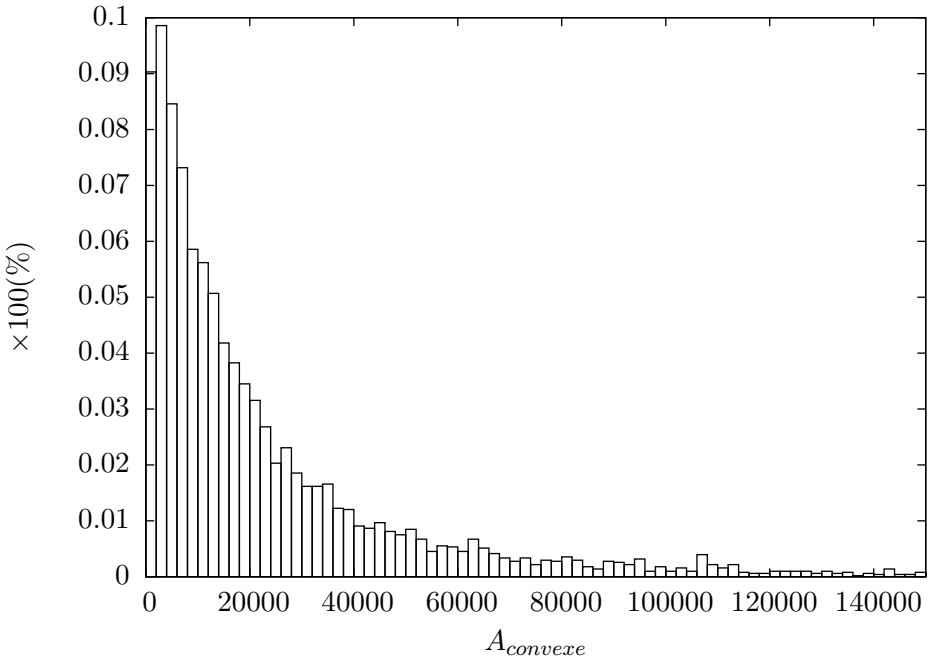
$$\begin{cases} A = \pi R_1 R_2 \\ P \simeq 2\pi\sqrt{\frac{1}{2}(R_1^2 + R_2^2)} \end{cases} \tag{V.4}$$

On a :

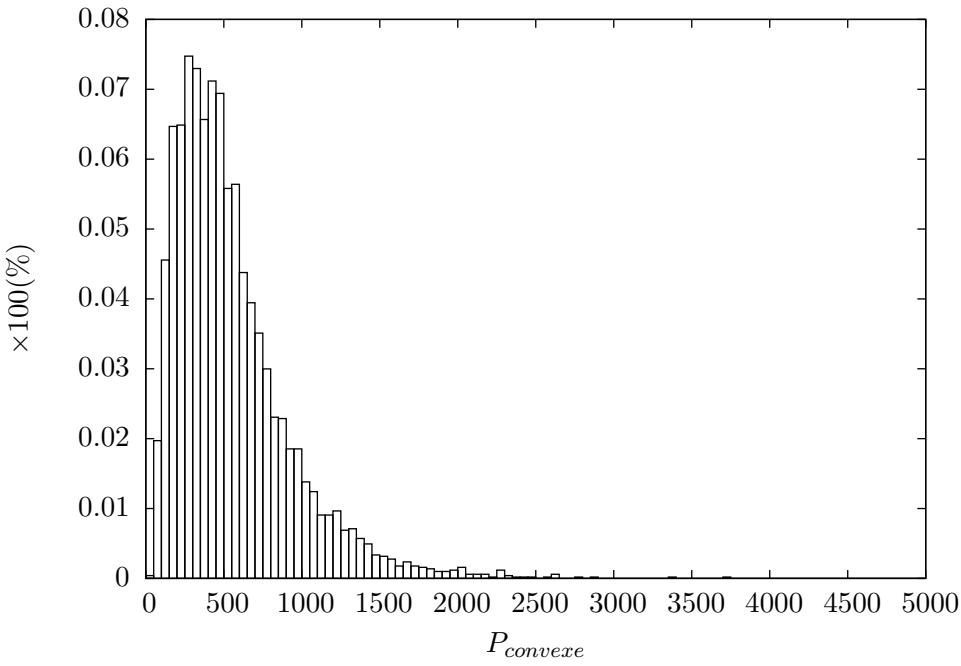
$$R_1^2 = \frac{1}{2}(\frac{P}{\pi})^2 - R_2^2 \tag{V.5}$$

à partir du carré de l'équation V.4 :

$$R_2^4 - \frac{1}{2}(\frac{P}{\pi})^2 \times R_2^2 + (\frac{A}{\pi})^2 = 0 \tag{V.6}$$

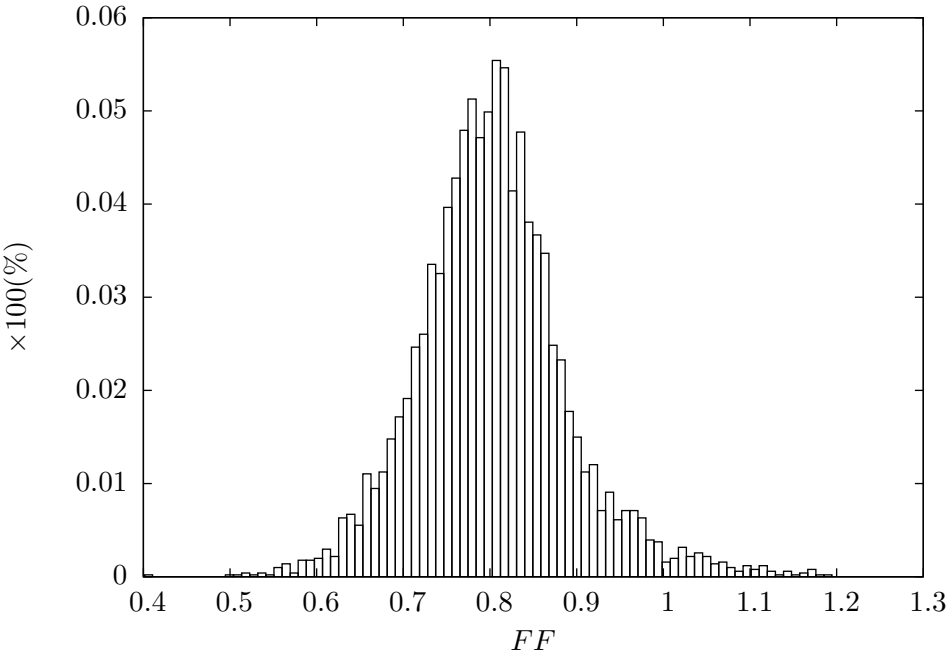


(a) Aire de l'enveloppe convexe.

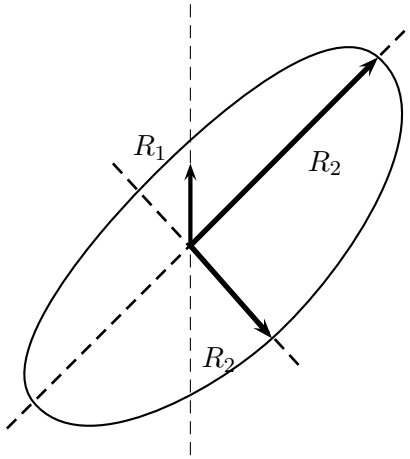


(b) Périmètre de l'enveloppe convexe.

Fig. V.4 – Etude morphologique de 5000 agrégats (Etude Michelin).



(a) Mesure du facteur de forme FF.



(b) Grandeurs géométriques de l'ellipsoïde.

Fig. V.5 – Etude morphologique de 5000 agrégats (Etude Michelin).

par un changement de variable ($R_2^2 = X$), en résolvant l'équation du second degré associée, on récupère un couple de solution $\{R_1 R_2\}$:

$$\begin{cases} R_1^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}(\frac{P}{\pi})^2) + \frac{1}{2}\sqrt{(\frac{1}{2}(\frac{P}{\pi})^2)^2 - 4(\frac{A}{\pi})^2} \\ R_2^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}(\frac{P}{\pi})^2) - \frac{1}{2}\sqrt{(\frac{1}{2}(\frac{P}{\pi})^2)^2 - 4(\frac{A}{\pi})^2} \end{cases} \tag{V.7}$$

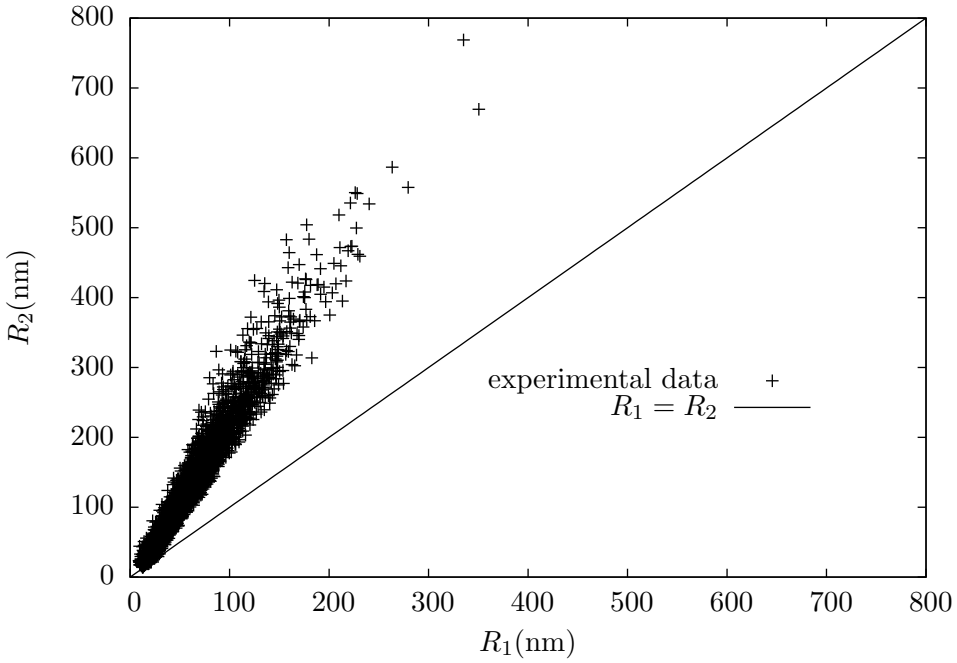
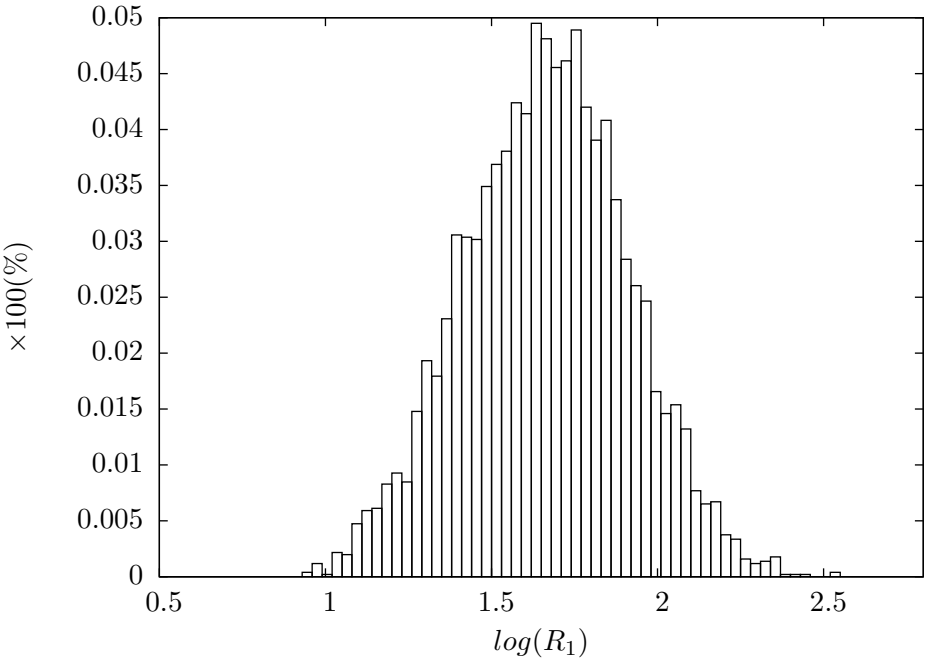


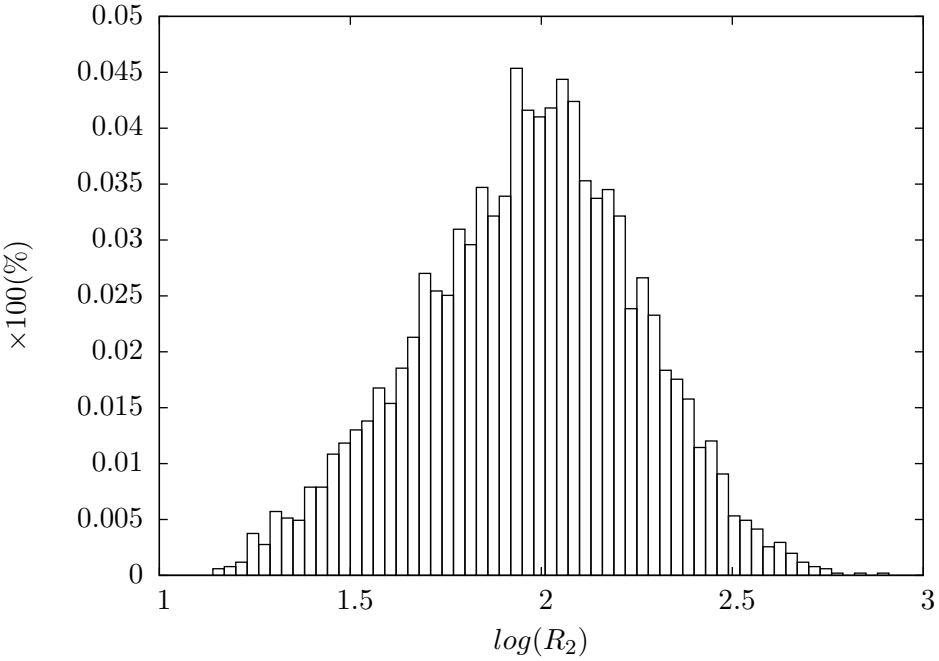
Fig. V.6 – Couples de paramètres (R_1, R_2) calculés sur 5000 agrégats.

On associe à chaque rayon une fonction de répartition à partir des données morphologiques expérimentales (figures V.7(a) et V.7(b)). Les rayons R_1 et R_2 suivent une loi lognormale dont les paramètres sont facilement identifiables sur les lois gaussiennes associées aux logarithmes ($log(R_1)$ et $log(R_2)$) (figures V.7(a) et V.7(b)).

On introduit cette amélioration de l'échelle d'inclusions au modèle morphologique que l'on nomme M_2 mais conservant la description déterministe de l'échelle des particules du modèle M_0. Dans le modèle M_2 on simule chaque sphéroïde par un tirage du rayon R_1, le second rayon R_2 étant obtenu par relation d'affinité (Figure V.8).



(a) $log(R_1)$.



(b) $log(R_2)$.

Fig. V.7 – Histogrammes des grandeurs géométriques décrivant les agrégats.

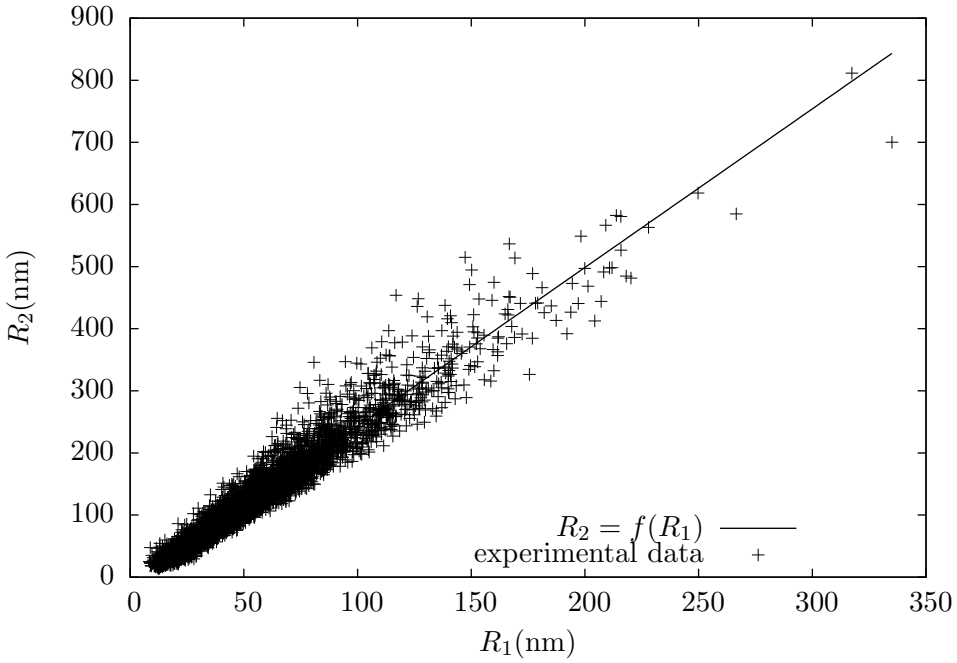


Fig. V.8 – Régression linéaire du nuage de points $R_1 = f(R_2)$.

On optimise un jeu de paramètre du mélange $B20\%$ avec cette modification de l'échelle des inclusions. Comme précédement, il y a cinq paramètres à optimiser :

Paramètres à optimiser
Vv_p, Vv_i, Vv_e R_p, R_e

Tab. V.5 – Paramètres à optimiser pour le modèle M_2.

Les résultats d'optimisation ainsi que les résultats de post-traitement (erreurs et médianes) sur les courbes d'ouverture et de fermeture sont regroupés dans les tableaux V.6, V.7 et V.8. Les figures V.10(a), V.10(b) et V.9(b) présentent les courbes de moments optimisés ainsi qu'un exemple de clichés MET numérique résultant en comparaison à un des clichés du mélange $B20\%$. Les figures V.11(a) et V.11(b) présentent les courbes d'ouverture et de fermeture.

	Particule	Inclusion	Exclusion
$Vv(\%)$	61.0	38.0	10.0
R	5.0p	-	18.39p
	16.0nm	-	58.85nm

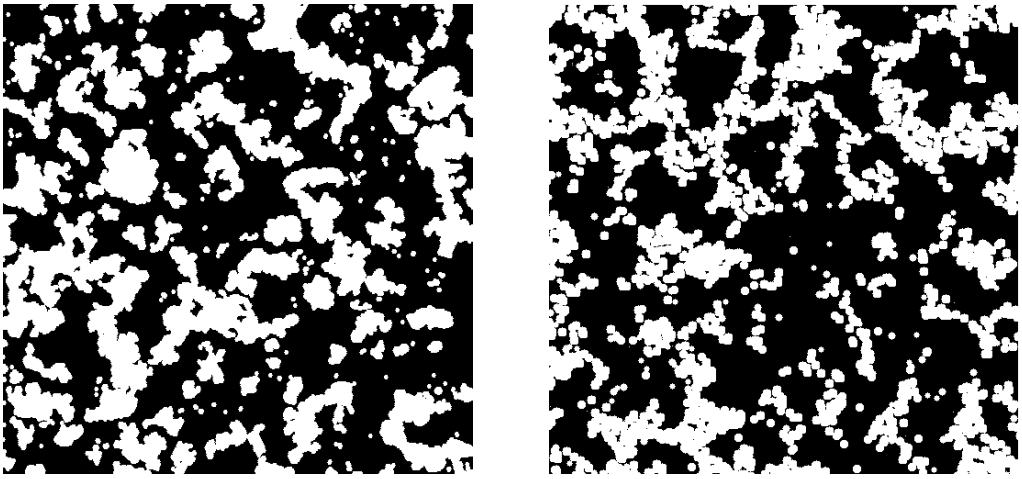
Tab. V.6 – Jeu de paramètres pour le mélange $B20\%$ optimisé sur le modèle M_2 - $Vv_{NC} = 20.86\%$ (erreur= 4.3%).

	Ouverture	Fermeture	Moments (covariance, moment d'ordre 3)
M_0	0.01	0.005	(0.038, 0.017)
M_2	0.036	0.007	(0.038, 0.017)

Tab. V.7 – Mesures des écarts moyens entre les courbes expérimentales et simulées pour la fermeture, l'ouverture et les moments statistiques.

	Ouverture		Fermeture	
	expérience	*simulation*	*expérience*	*simulation*
M_0	19.32p 61.824nm	15.65p 35.33nm	28.85p 90.40nm	36.13p 115.62m
M_2	-	12.47p 39.904nm	-	33.57p 107.424nm

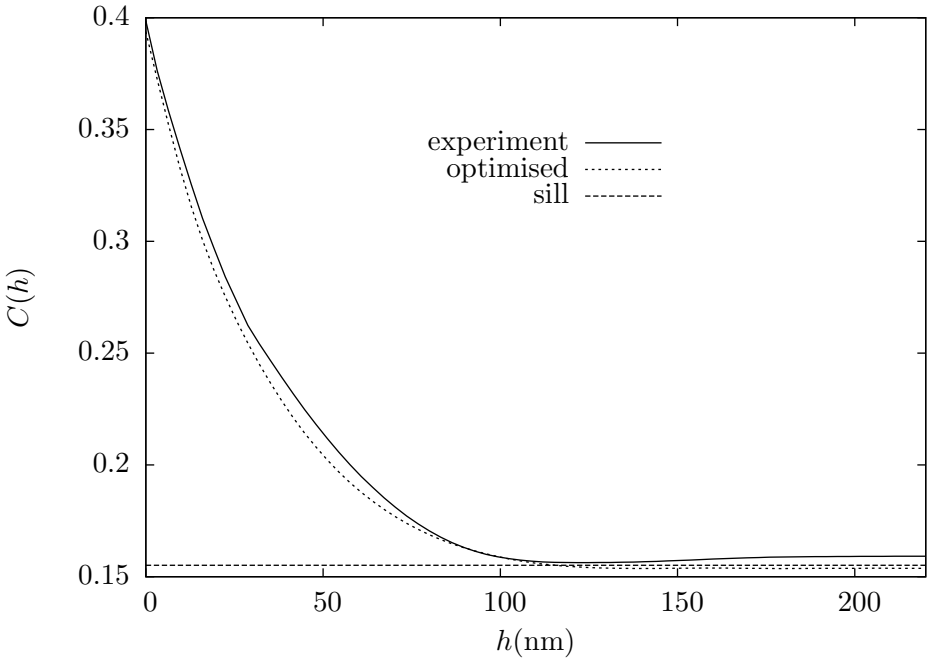
Tab. V.8 – Mesures des médianes sur les courbes d'ouverture et de fermeture expérimentales et simulées.



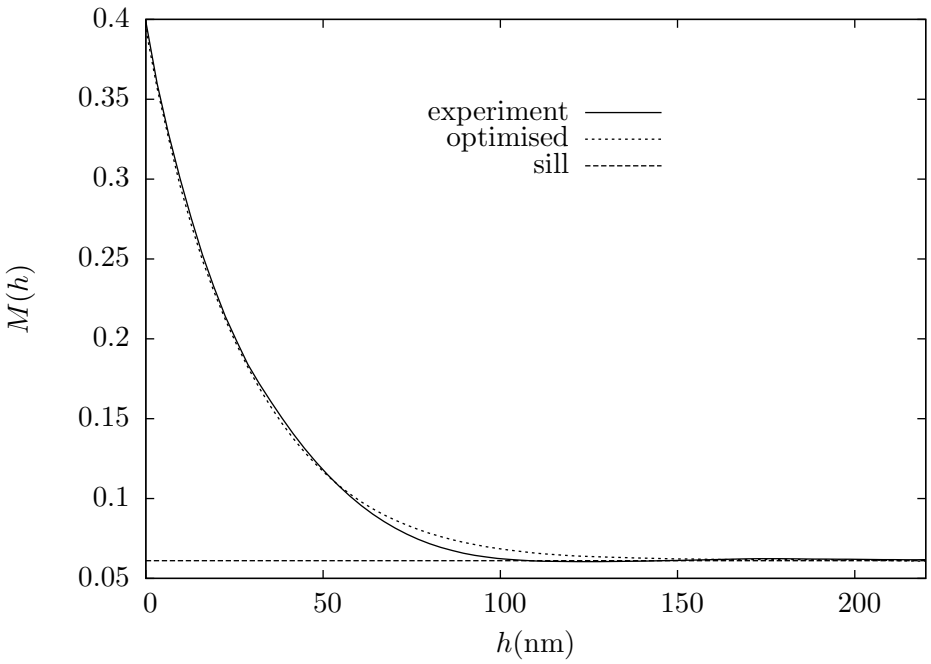
(a) Expérimental. (b) Numérique.

Fig. V.9 – Clichés du mélange $B20\%$ optimisé sur le modèle M_2.

Les résultats en terme d'erreur sur les courbes d'ouverture encouragent l'utilisation d'inclusions sphéroïdales. Le constat est identique en comparant les valeurs obtenues pour les médianes. En comparant les clichés MET expérimentaux et numériques (figures V.9(a) et V.9(b)) on constate que, malgré une assez bonne description de l'enveloppe des agrégats, on obtient des particules bien trop petites ($R_p = 16.0$nm). La morphologie des particules est mal décrite dans le modèle M_2 contrairement au modèle M_1. On va donc à présent associer les deux modèles M_1 et M_2 pour justifier l'apport d'une double amélioration des échelles d'inclusions et de particules sur l'erreur sur la courbe d'ouverture des microstructures simulées sur les clichés MET expérimentaux.

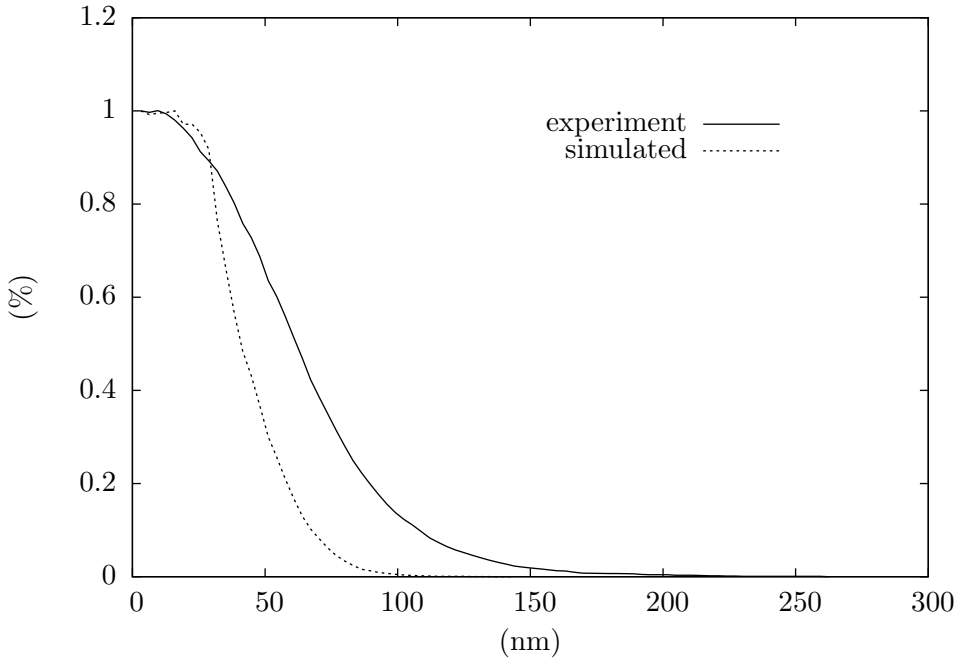


(a) Courbe de covariance optimisée.

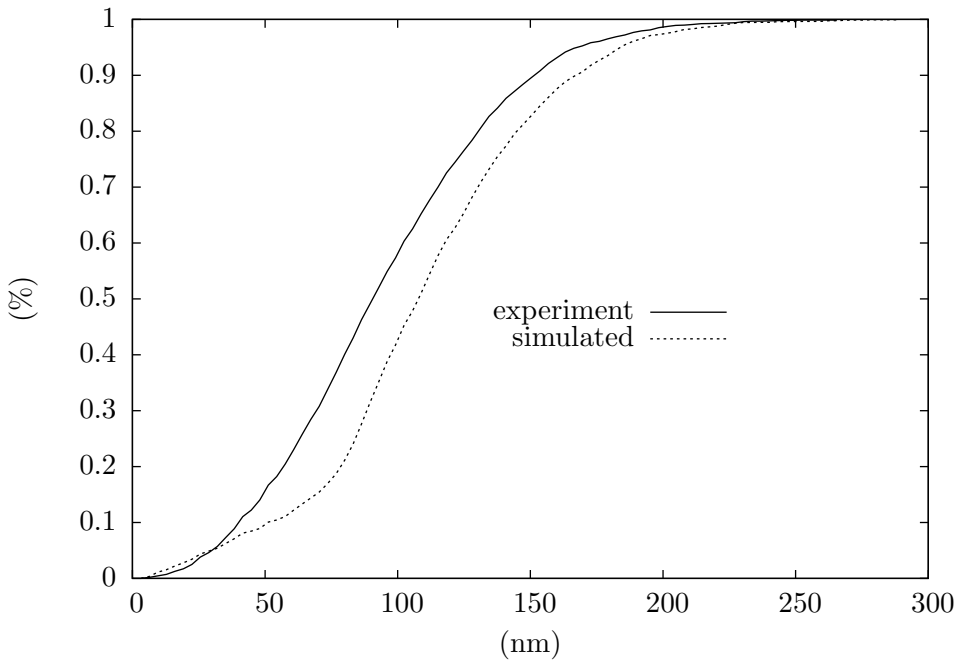


(b) Courbe de moment d'ordre trois optimisée.

Fig. V.10 – Optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle M_2.



(a) Courbe d'ouverture simulée.



(b) Courbe de fermeture simulée.

Fig. V.11 – Validation de l'optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle M_2.

c) Couplage

On appelle donc M_3 le modèle associant les inclusions sphéroïdales, de grandeurs géométriques suivant une loi log-normale, aux particules sphériques de rayons selon une loi gaussienne. Le nombre de paramètres à optimiser se réduit davantage en comparaison aux modèles préalablement proposés (tableau V.9), on a en effet quatre paramètres à optimiser.

Les résultats d'optimisation ainsi que les résultats de post-traitement (erreurs et médianes) sur les courbes d'ouverture et de fermeture sont regroupés dans les tableaux V.10, V.11 et V.12. Les figures V.13(a), V.13(b) et V.12(b) présentent les courbes de moments optimisées ainsi qu'un exemple de cliché MET numérique résultant en comparaison à un des clichés du mélange $B20\%$. Les figures V.14(a) et V.14(b) présentent les courbes d'ouverture et de fermeture.

Paramètres à optimiser
Vv_p, Vv_i, Vv_e
R_e

Tab. V.9 – Paramètres à optimiser pour le modèle M_3.

	Particule	Inclusion	Exclusion
$Vv(\%)$	67.0	45.0	33.0
R	-	-	20.34p
	-	-	65.09nm

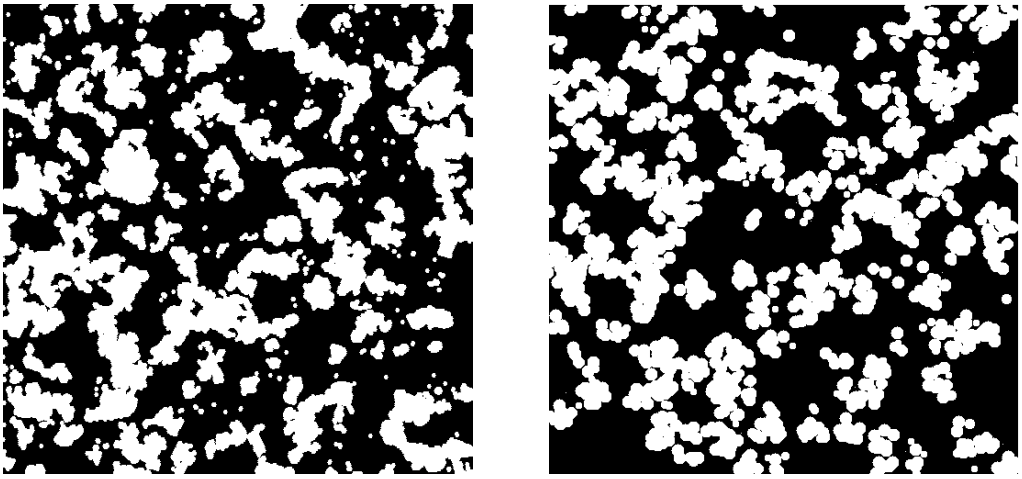
Tab. V.10 – Jeu de paramètres pour le mélange $B20\%$ optimisé sur le modèle M_3 - $Vv_{NC} = 20.21\%$ (erreur= 1.05%).

	Ouverture	Fermeture	Moments (covariance, moment d'ordre 3)
M_0	0.01	0.005	(0.038, 0.017)
M_3	0.0015	0.019	(0.039, 0.017)

Tab. V.11 – Mesures des écarts moyens entre les courbes expérimentales et simulées pour la fermeture, l'ouverture et les moments statistiques.

	Ouverture		Fermeture	
	expérience	*simulation*	*expérience*	*simulation*
M_0	19.32p 61.824nm	15.65p 35.33nm	28.85p 90.40nm	36.13p 115.62m
M_3	-	19.84p 63.488nm	-	36.96p 118.272nm

Tab. V.12 – Mesures des médianes sur les courbes d'ouverture et de fermeture expérimentales et simulées.

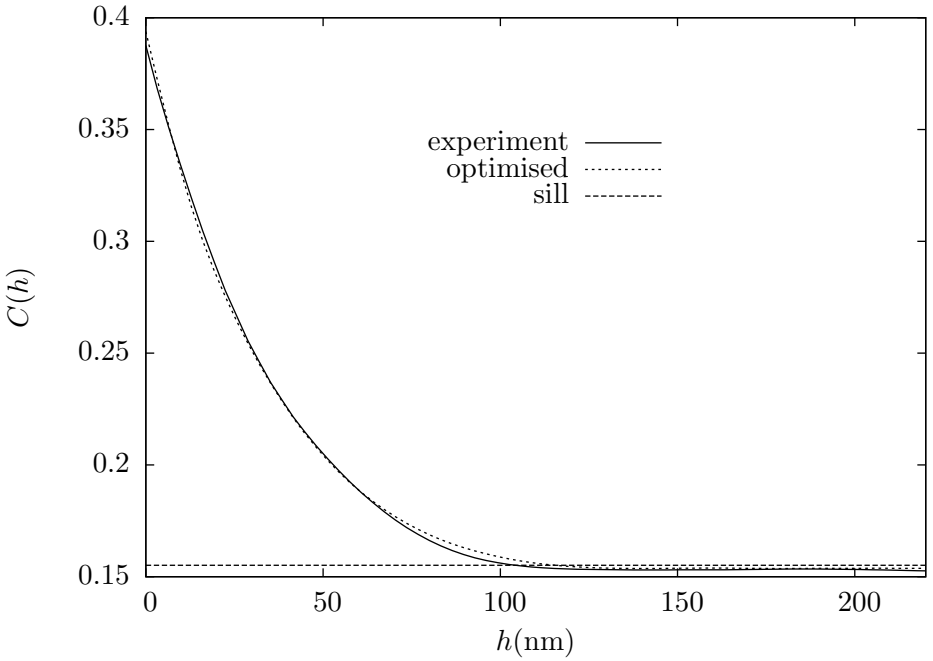


(a) Expérimental. (b) Numérique.

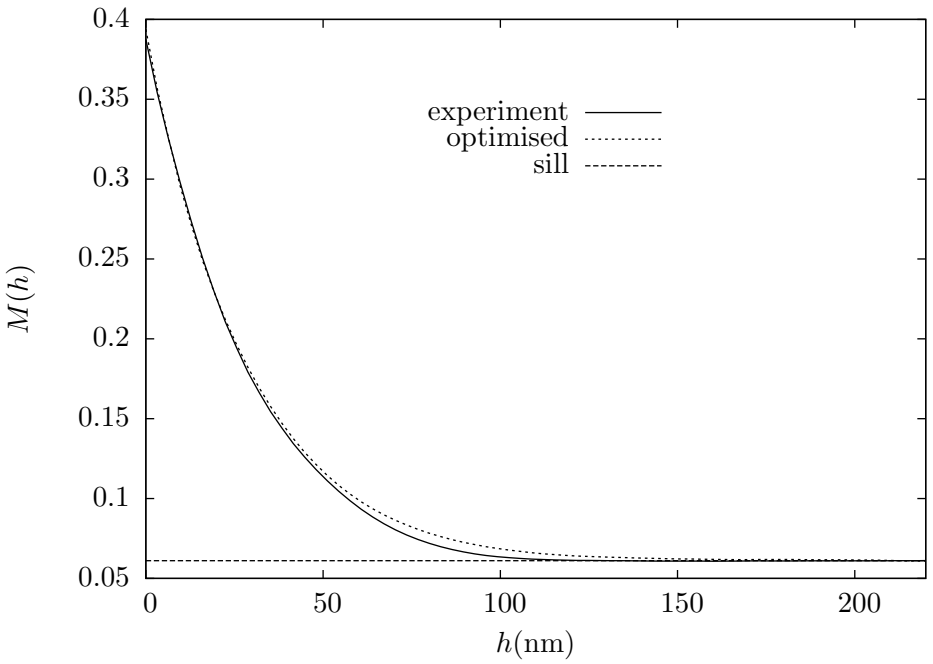
Fig. V.12 – Clichés du mélange $B20\%$ optimisé sur le modèle M_3.

Ce modèle (M_3) convient parfaitement pour décrire les agrégats de la microstructure. En effet, ce modèle réduit notablement l'écart entre la courbe d'ouverture expérimentale et celle issue de la simulation sans affecter de manière significative l'erreur sur les courbes optimisées de moments statistiques.

Il convient néanmoins de chercher, en complément d'une meilleure description des charges, d'améliorer le modèle en affinant la description morphologique des zones de matrice élastomère situées entre les agrégats de noir de carbone.

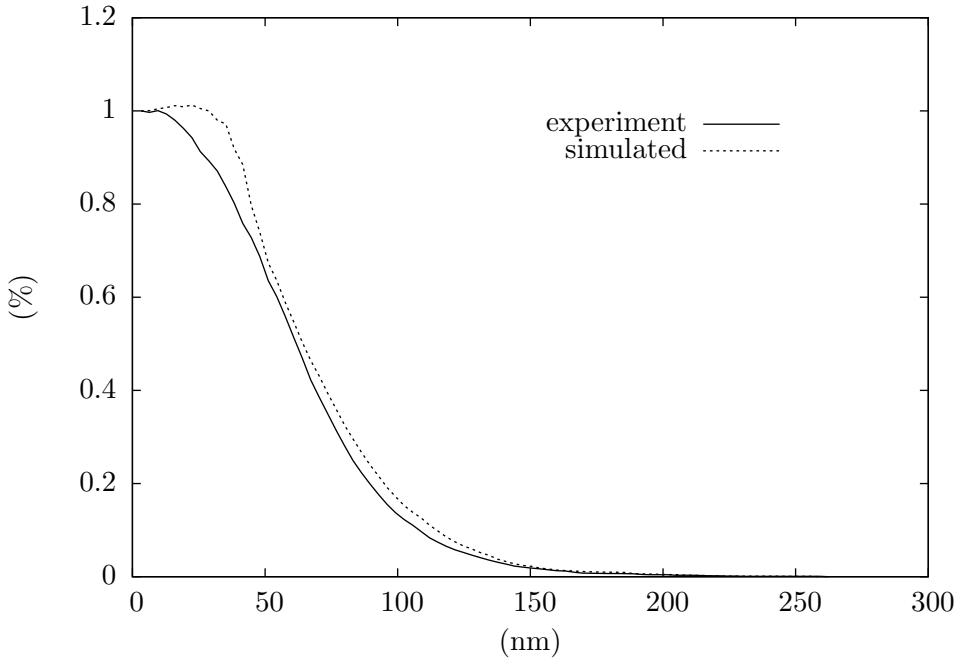


(a) Courbe de covariance optimisée.

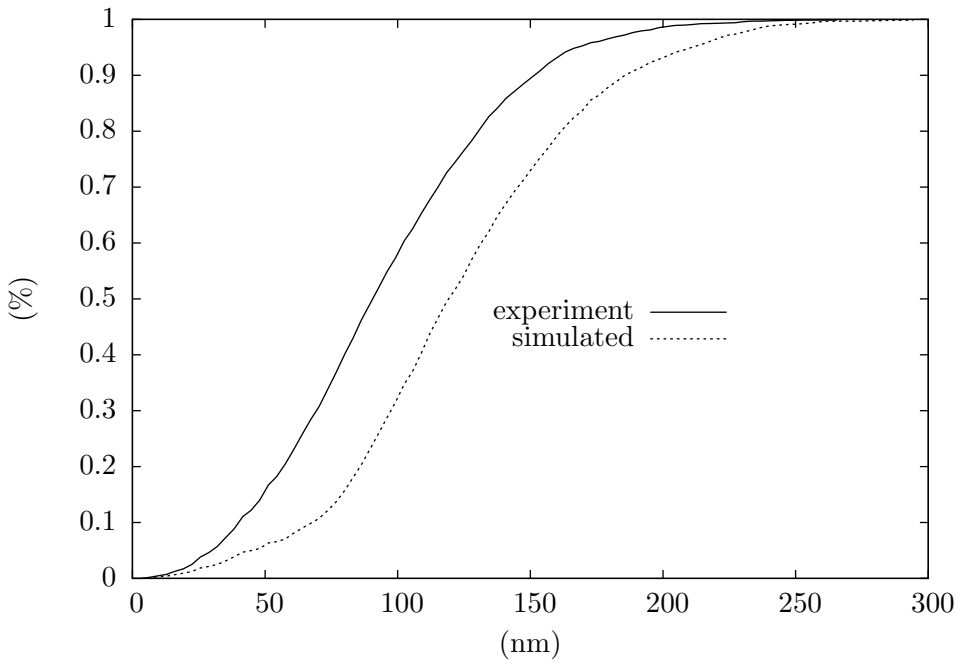


(b) Courbe de moment d'ordre trois optimisée.

Fig. V.13 – Optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle M_3.



(a) Courbe d'ouverture simulée.



(b) Courbe de fermeture simulée.

Fig. V.14 – Validation de l'optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle M_3.

V.1.2 Diminution de l'erreur sur la courbe de fermeture

Pour affiner la description morphologique des zones de matrice élastomère, il est *a priori* évident de vouloir modifier la description géométrique des grains associés à l'échelle d'exclusion. L'abscence de données expérimentales empêche une telle démarche. On rappelle qu'on cherche à minimiser l'écart entre la courbe de fermeture expérimentale et celle issue de la simulation, on propose donc d'introduire la courbe de fermeture comme critère d'optimisation supplémentaire dans l'algorithme. On a finalement trois critères d'optimisation qui interviennent dans la fonction coût à minimiser. On appelle cette version d'identification M_{3bis} n'améliorant pas le modèle morphologique à proprement parler mais davantage l'algorithme d'optimisation. Le nombre de paramètres à optimiser reste donc identique au modèle M_3. Les tableaux V.13, V.14 etV.14 regroupent les résultats de cette optimisation. Le figures V.15(a) et V.17(a) et V.17(b) présentent les coubes optimisées et la figure V.1.2 présente la courbe d'ouverture.

	Particule	Inclusion	Exclusion
$Vv(\%)$	49.0	93.0	57.0
R	-	-	17p
	-	-	54.40nm

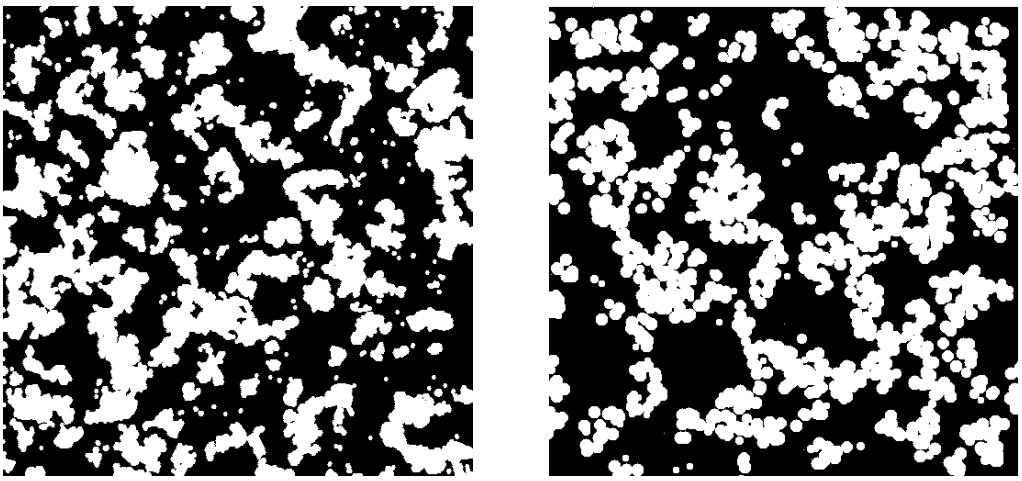
Tab. V.13 – Jeu de paramètres pour le mélange $B20\%$ optimisé sur le modèle M_{3bis} - $Vv_{NC} = 19.60\%$ (erreur= 2.0%).

	Ouverture	Fermeture	Moments (covariance, moment d'ordre 3)
M_0	0.01	0.005	(0.038, 0.017)
M_{3bis}	0.0012	0.0008	(0.040, 0.017)

Tab. V.14 – Mesures des écarts moyens entre les courbes expérimentales et simulées pour la fermeture, l'ouverture et les moments statistiques.

	Ouverture		Fermeture	
	expérience	*simulation*	*expérience*	*simulation*
M_0	19.32p 61.824nm	15.65p 35.33nm	28.85p 90.40nm	36.13p 115.62m
M_{3bis}	-	18.40p 58.88nm	-	

Tab. V.15 – Mesures des médianes sur les courbes d'ouverture et de fermeture expérimentales et simulées.



(a) Expérimental. (b) Numérique.

Fig. V.15 – Clichés du mélange $B20\%$ optimisé sur le modèle M_{3bis}.

L'erreur sur la courbe d'ouverture augmente un peu, néanmoins on a ici trouvé un bon compromis de description des trois échelles de la microstructure comme le montre l'image MET numérique de la figure V.15(b). On choisit, en définitive, d'utiliser ce dernier modèle M_{3bis} pour modéliser le plus justement possible la morphologie de la microstructure multi-échelles des élastomères chargés. Pour conclure sur la validation du modèle morphologique, on s'intéresse dans le prochain paragraphe à la percolation du réseau de charges.

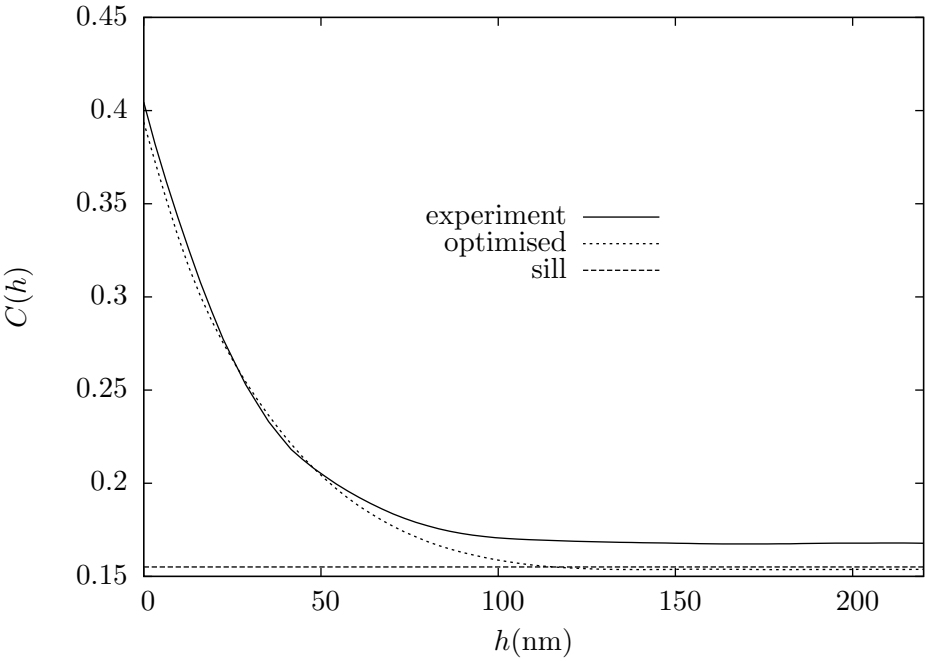
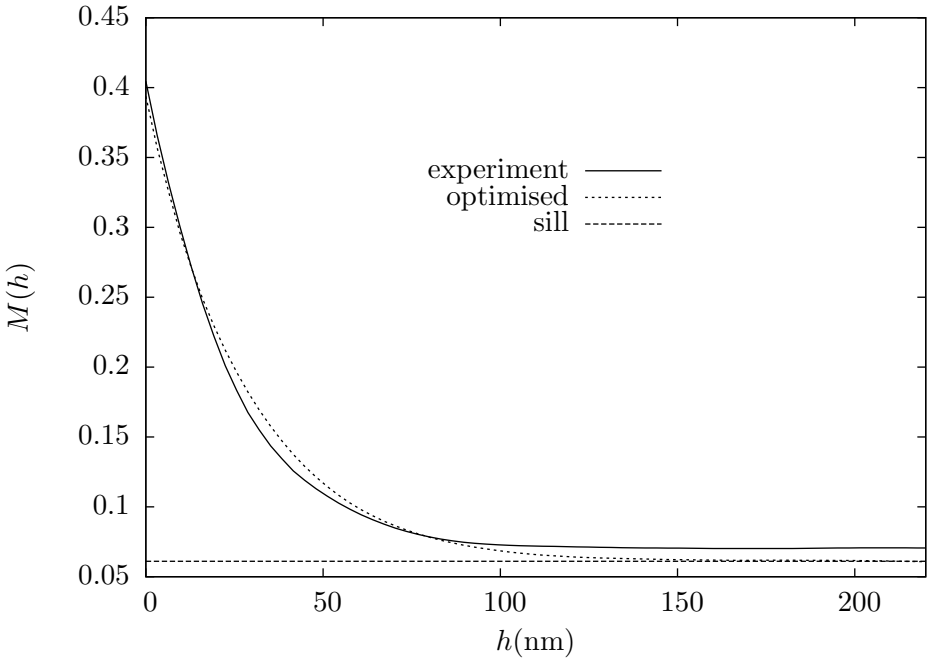
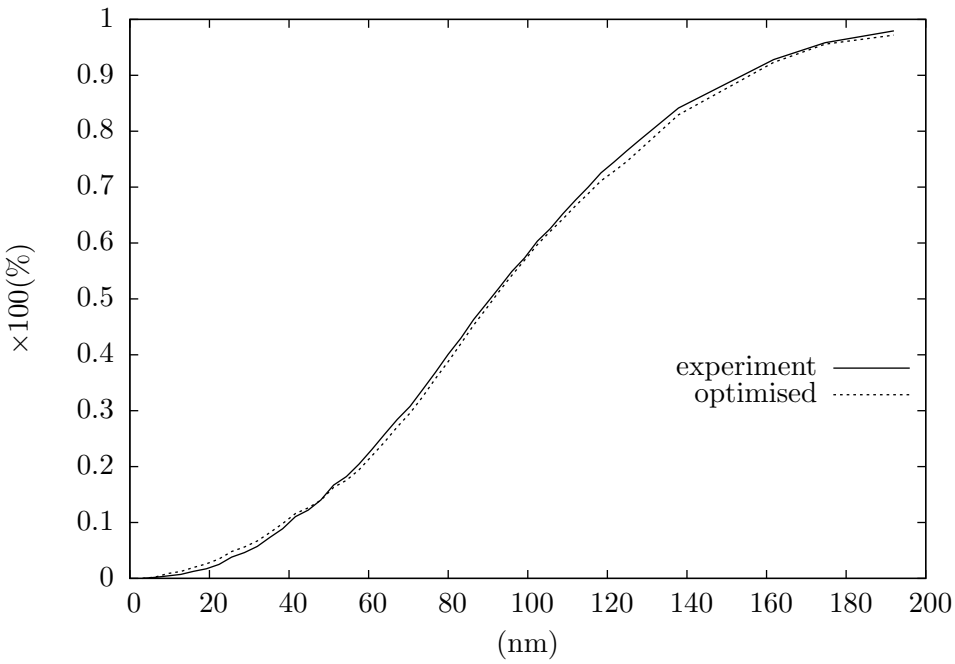


Fig. V.16 – Optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle M_{3bis} - courbe de covariance.



(a) Courbe de moment d'ordre trois optimisée.



(b) Courbe de fermeture optimisée.

Fig. V.17 – Optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle M_{3bis}.

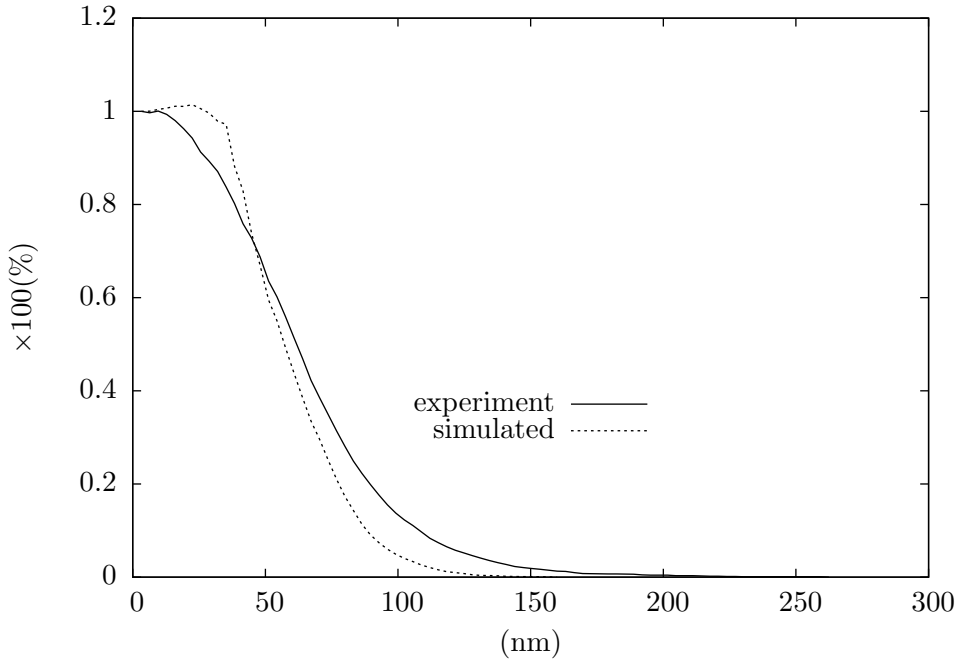


Fig. V.18 – Validation de l'optimisation du mélange $B20\%$ sur le modèle M_{3bis} - courbe d'ouverture.

V.2 Validation du modèle morphologique

On propose à présent de chercher un moyen de valider définitivement le modèle morphologique finalement retenu et identifié sur le dernier algorithme (M_{3bis}). Dans le second chapitre de la première partie du mémoire, la notion de percolation a été abordée en la présentant comme un des critères prédominants de description de la morphologie du réseau de charges et donc de la microstructure [Moreaud and Jeulin, 2006]. On va chercher ici, en s'appuyant sur les données expérimentales de résistivité macroscopiques (Chapitre II) ainsi que sur les résultats de fraction de surface connectée de G.Pécastaings, à valider le modèle morphologique sur le critère de percolation.

V.2.1 Mesures de fractions de surface connectées (percolation locale)

a) Résultats expérimentaux (G. Pécastaings)

G. Pécastaing, dans sa thèse, a chercher à caractériser la microstructure en s'attachant entre autres à décrire le réseau de charges de noir de carbone à l'échelle nanoscopique. Il a pour cela réaliser des essais au résiscope sur des lames minces d'épaisseur variable. L'idée d'une telle manipulation est d'imposer un courant sur l'une des faces d'une lame mince et de visualiser le noir de carbone conducteur sur la face opposée. Ce noir de carbone conducteur se voit donc lié à la face sur laquelle on applique le courant par un chemin continu local. On estime alors la capacité d'une lamelle à conduire le courant en mesurant la fraction de surface connectée de noir de carbone sur la face opposée.

Les figures V.19, V.20 et V.21 présentent les résultats de fraction de surface connectée, obtenus par G. Pécastaings [Pécastaings, 2005], pour les séries A, B et C pour des mélanges dont

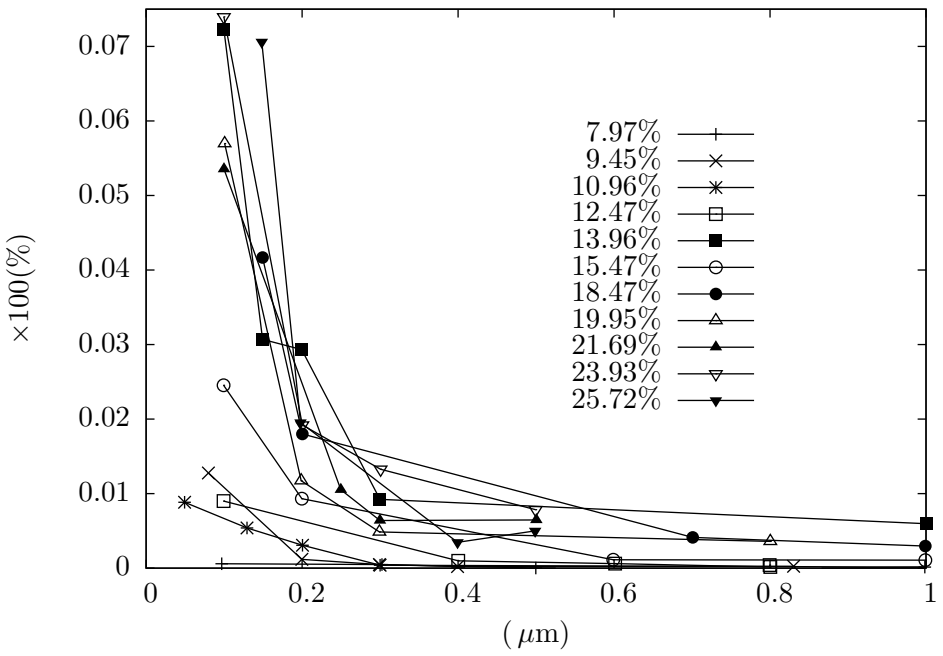


Fig. V.19 – Mesures expérimentales des fractions de surfaces connectées - Série A.

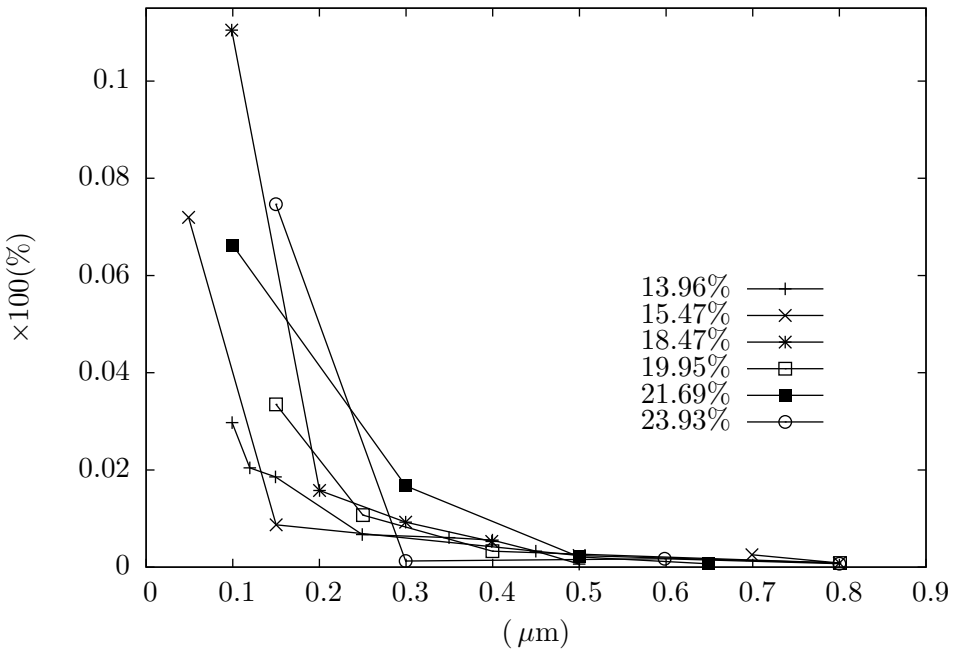


Fig. V.20 – Mesures expérimentales des fractions de surfaces connectées - Série B.

la fraction volumique varie entre 8 et 25% en moyenne. Chaque courbe exprime l'évolution de la fraction de surface connectée en fonction de l'épaisseur de la lamelle. On remarque que l'ensemble des mélanges présente une déconnexion quasi-totale du réseau de charges, avec une fraction de surface connectée inférieure à 1%, pour les plus grandes épaisseurs

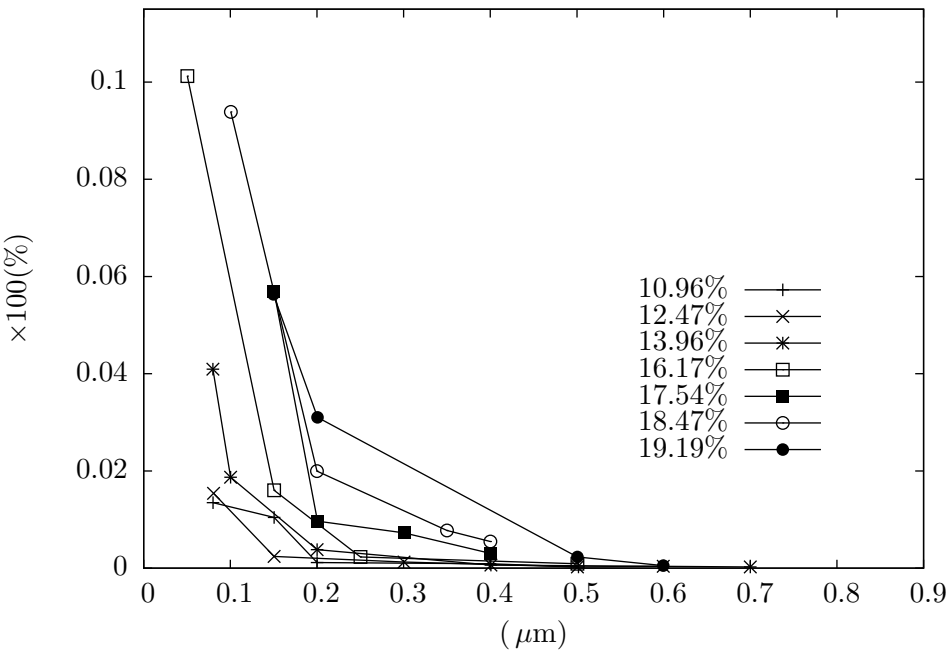


Fig. V.21 – Mesures expérimentales des fractions de surfaces connectées - Série C.

($> 200 - 500nm$). Ce constat est discutable en vue des résultats de résistivité gobale qui soulignent le caractère conducteur de certains mélanges (série A) possédant un taux de noir de carbone dépassant le seuil de percolation électrique identifié à 14%.

On compare la fraction de surface connectée aux petites épaisseurs ($e < 200nm$) pour les mélanges chargés à 14% de noir de carbone pour les trois séries. On remarque que le mélange de la série A, étant le moins homogène ($5mn$ de mélangeage, temps court), connecte beaucoup plus ($Vv_{connex} = 7\%$) que les deux autres mélanges $B14\%$ et $C14\%$. De plus le mélange de la série C étant, de part le processus de mélangeage particulier, le plus homogène, est le moins connecté ($Vv_{connex} = 1.5\%$). Ce phénomène est tout à fait cohérent et a été largement évoqué dans le chapitre II ; en mélangeant plus longtemps, on repartit de facon plus homogène les charges au sein du mélange diminuant alors les connexions.

b) Résultats de microstructures simulées

On reproduit, par traitement et analyse d'images, les essais réalisés au résicope. Sur un volume simulé de même dimension en x et en y que les lamelles expérimentales, on recherche sur une épaisseur $z = e$ les chemins percolants au sein de la microstructure par une technique de labélisation des objets indépendants (agrégats). Cette technique permet d'identifier le noir de carbone percolant sur une épaisseur $z = e$ si son label se retrouve simultanément sur les faces de cotes $z = e$ et $z = 0$. On mesure alors la fraction surfacique de ce noir sur la face de cote $z = e$ équivalent à la fraction de surface connectée mesurées dans les essais au résiscope.

La figure V.22 présente les résultats issus de la simulation pour les séries identifiées sur le modèle final M_{3bis} ($A14\%$, $A20\%$, $B14\%$ et $B20\%$). Pour chaque courbe, les mesures de fractions de surfaces connectées sont moyennées sur une dizaine de simulations de microstructures.

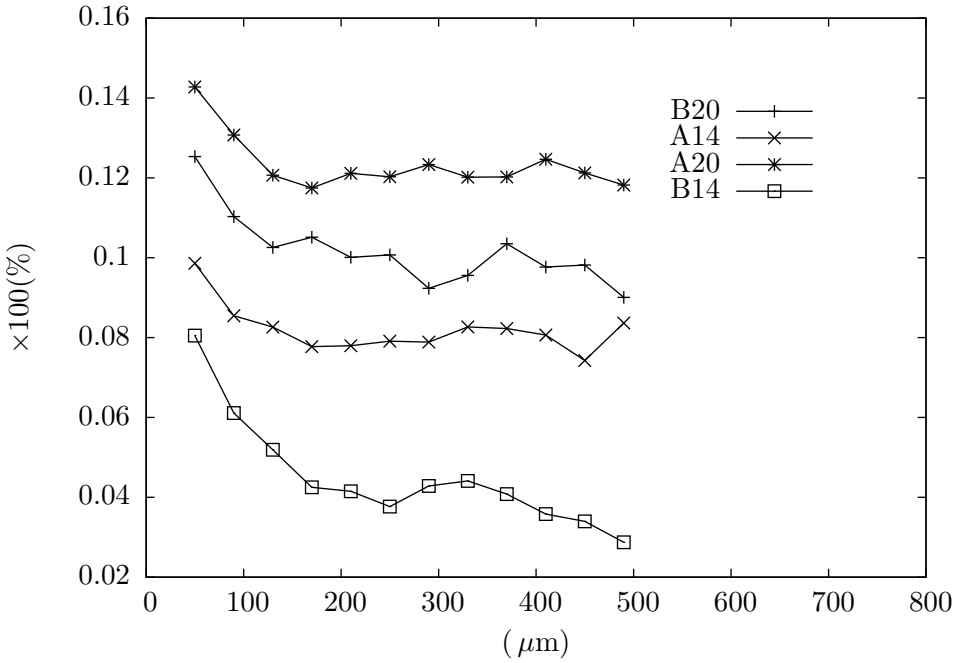


Fig. V.22 – Mesures des fractions de surfaces connectées des simulations des séries A et B.

On compare ces mesures avec les données expérimentales de G. Pécastaings. On remarque que les simulations, ont tendance à surestimer la connexion des particules dans la microstructure. Cette surestimation est davantage marquée pour les mélanges chargés à 20% au delà de la fraction volumique de percolation.

On ne peut pas, *a priori*, atteindre systématiquement la fraction de surface connectée expérimentale avec la structure du modèle de génération de microstructure actuellement utilisé.

Pour atteindre cette grandeur, on propose de ne pas modifier le modèle mophologique mais de post-traiter les simulations de microstructures en cherchant à déconnecter localement les agrégats. On s'impose également de ne pas modifier radicalement les données morphologiques que sont les moments statistiques ou la fraction volumique de noir de carbone de la simulation.

c) Déconnexion des agrégats au sein de la microstructure simulée

On cherche ici un moyen de déconnecter les agrégats au sein de la microstructure par une procédure automatique utilisée en post-traitement de la génération de la simulation. L'idée, *in fine*, est d'extraire des particules de la simulation afin d'obtenir la bonne fraction de surface connectée.

On peut choisir d'éliminer certaines particules parmi l'ensemble des particules de la microstructure ou parmi l'ensemble des particules appartenant à certaines inclusions. Le choix de ces particules et/ou inclusions réside dans un critère d'élimination s'appuyant sur le contact entre objets (particules ou inclusions).

Déconnexion sur un critère de contact des particules

La courbe de la figure V.23 décrit la probabilité $P\{x = N\}$ (en ordonnée) qu'une particule rencontre N voisins (en abscisse) dans le cas du mélange $B20\%$. A partir de la courbe de la figure V.23, on définit le nombre critère de voisins en contact nommé N pour lequel les particules, possédant un nombre inférieur de particules en contact, seront éliminées. Ce nombre ne dépassera pas la moyenne qui est ici de 8 voisins en contact.

La figure V.24(a) présente les résultats de mesures de fraction de surface connectée après la déconnexion. Les figures V.24(b) et V.25 présentent respectivement les mesures de fraction volumique et de moments statistiques après déconnexion.

En augmentant le nombre critère de voisins visant l'élimination des particules on atteint la bonne fraction de surface connectée (figure V.24(a)), mais à quel prix... la fraction volumique de noir de carbone dans la simulation chute trop fortement (figures V.24(b)). On propose de rajouter une condition supplémentaire à l'élimination des particules qui portera sur l'appartenance à certaines inclusions.

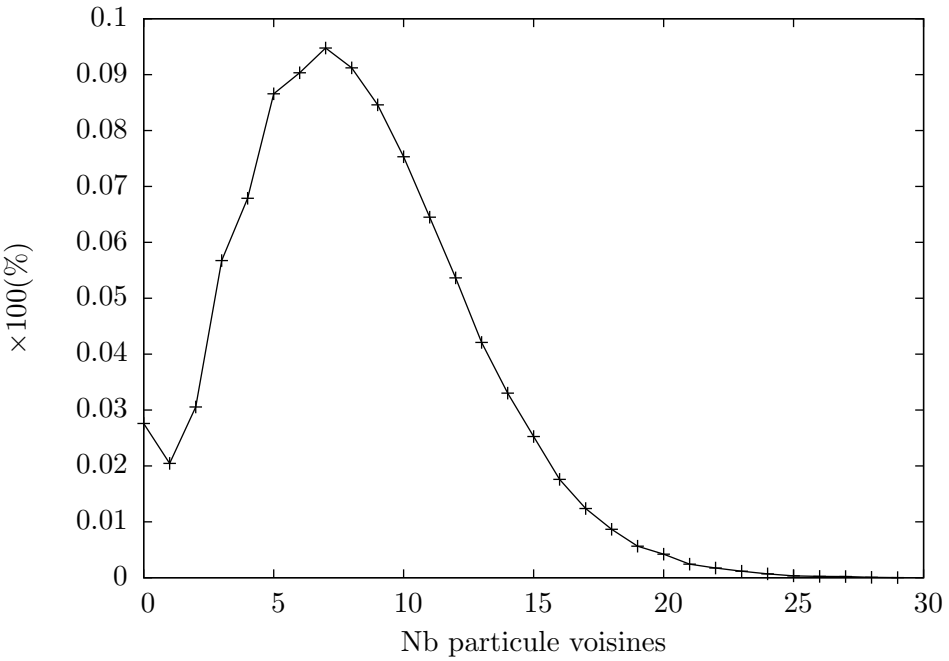
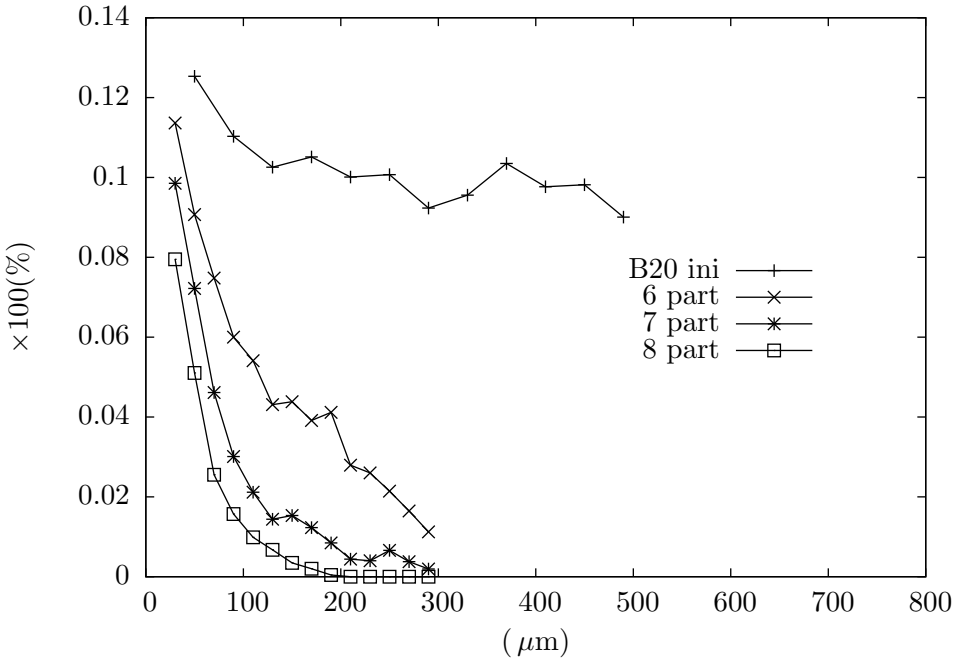
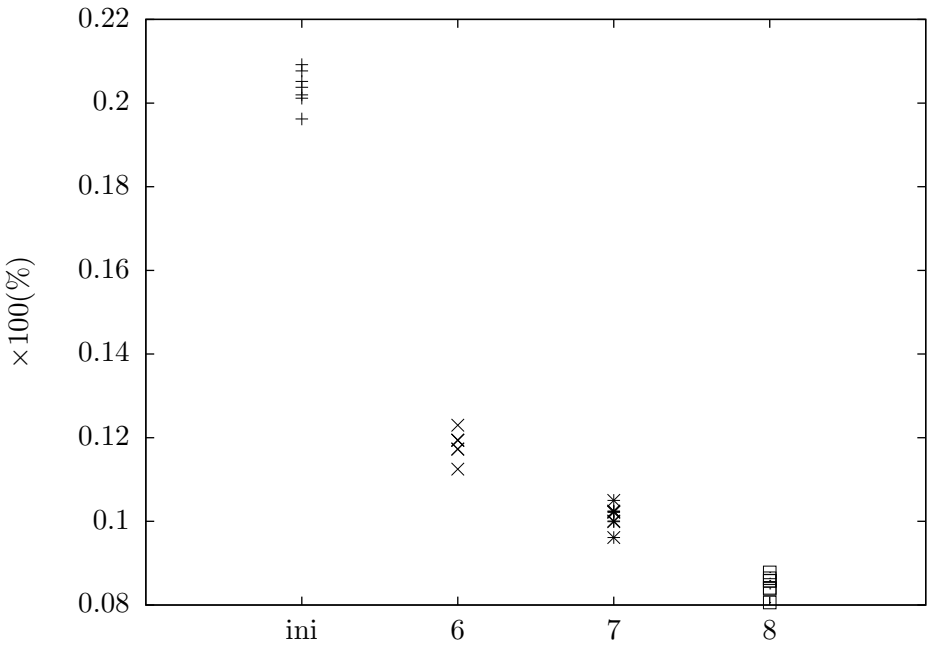


Fig. V.23 – Probabilité qu'une particule rencontre N autres particules.

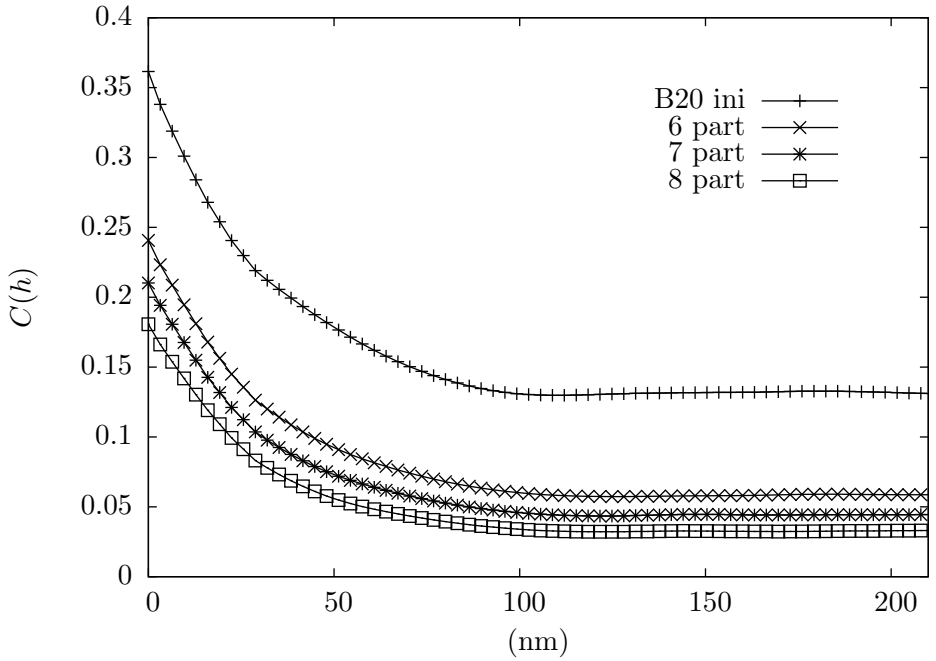


(a) Fractions de surfaces connectées des simulations de la série B après déconnexion.

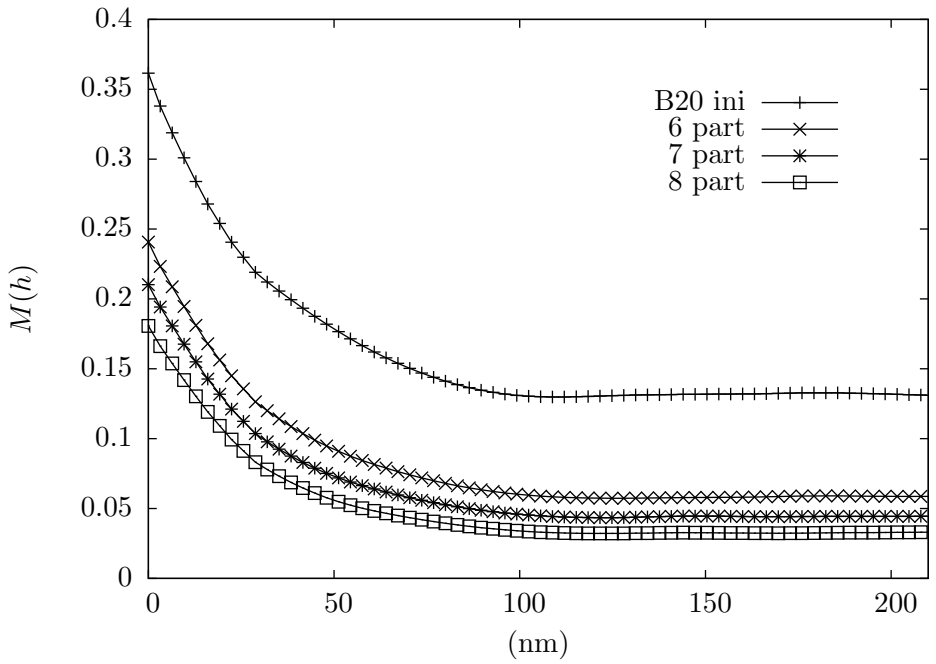


(b) Calcul de la fraction volumique de charges après déconnexion.

Fig. V.24 – Déconnexion sur un critère de contact des particules.



(a) Mesure de la covariance moyenne après déconnexion.



(b) Mesure du moment d'ordre trois moyen après déconnexion.

Fig. V.25 – Déconnexion sur un critère de contact des particules.

Déconnexion sur un critère de contact des inclusions

On propose une méthode de déconnexion qui s'appuie sur l'élimination des particules appartenant à des inclusions possédant M voisins. La courbe de la figure V.26 décrit la probabilité $P\{x = M\}$ (en ordonnée) qu'une inclusion rencontre M voisins (en abscisse) dans le cas du mélange $B20\%$. Les inclusions sont en contact avec deux autres inclusions au maximum. On décide d'éliminer toutes les particules appartenant aux inclusions possédant respectivement 0 et 1 voisin en contact.

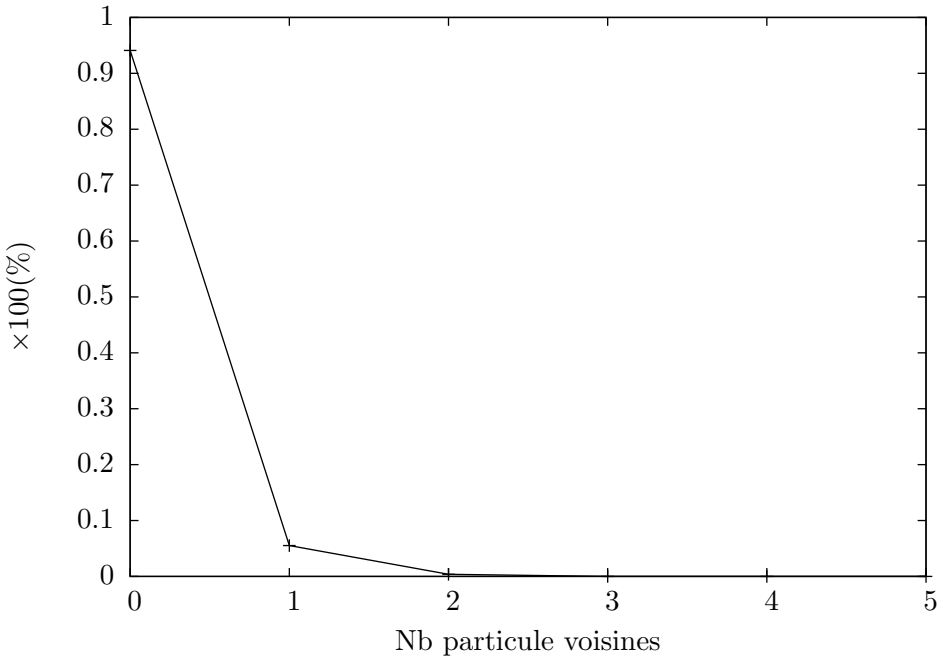
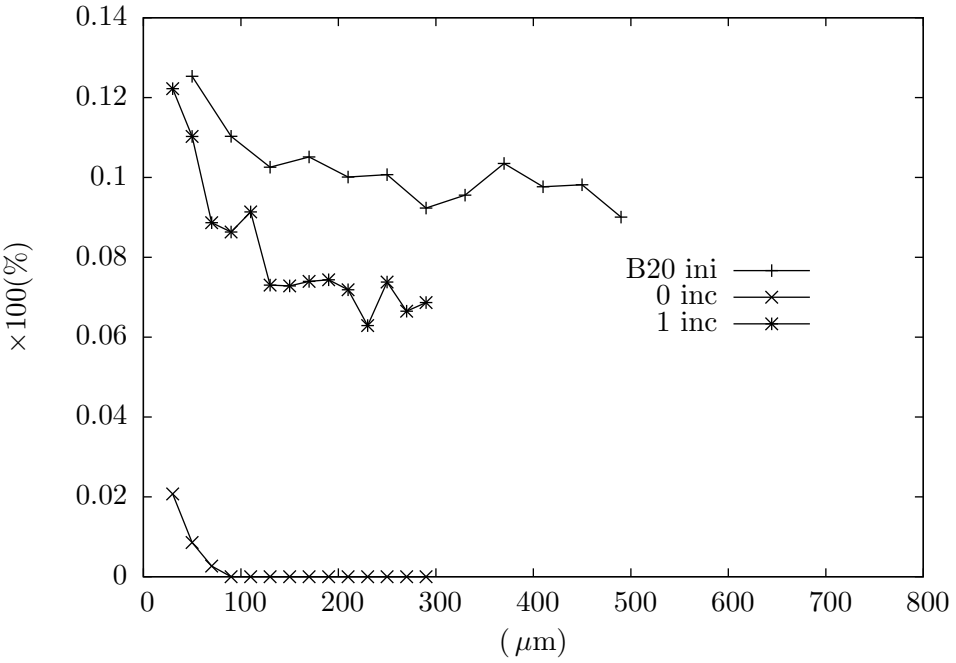


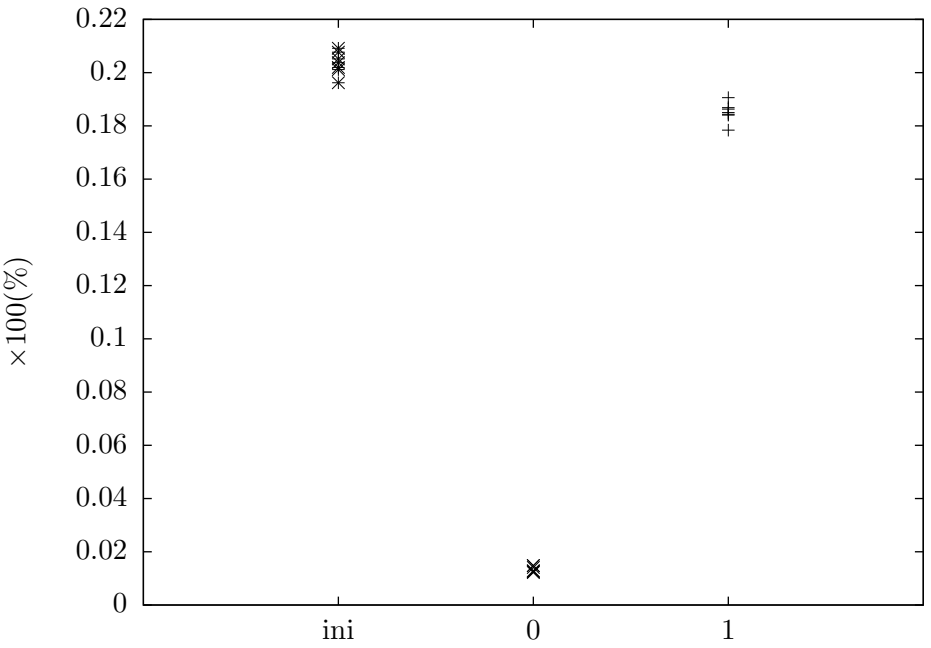
Fig. V.26 – Probabilité qu'une inclusion rencontre M autres inclusions.

Cette méthode impliquant une déconnexion trop forte ($N = 0$) ou trop faible ($N = 1$) (figures V.27(a) et V.27(b)) ne convient pas nécessairement. Une alternative serait d'éliminer les particules avec le même critère mais selon une probabilité que l'on incrémenterait jusqu'à obtenir la bonne fraction de surface connectée. Là encore, les données morphologiques (moments statistiques et fraction volumique) sont trop affectées par la déconnexion. Vouloir à tout prix rectifier la fraction de surface connectée aux faibles épaisseurs n'est peut-être pas des plus judicieux.

En effet, la découpe des lamelles destinées au résiscope engendre des modifications de la conductivité de la lamelle dues à des déplacements du réseau de charges en surface et ce phénomène est amplifié pour des épaisseurs faibles et des taux de charges élevés. Cela expliquerait l'incohérence qui porte sur les mélanges des séries A et B. On décide donc, pour la validation du modèle morphologique, de se pencher sur les données de percolation globale à partir des données expérimentales de résistivité macroscopique.



(a) Mesures des fractions de surfaces connectées des simulations de la série B après déconnexion.



(b) Mesures de la fraction volumique de charges après déconnexion.

Fig. V.27 – Déconnexion sur un critère de contact des inclusions.

V.2.2 Mesures de proportion d'échantillons percolants (percolation globale)

A partir des résultats d'essais de résistivité macroscopiques, on peut définir les mélanges les plus percolants électriquement. Dans le cas des microstructures simulées, la résolution des images (1p= 3.2nm) est telle qu'on ne peut décrire l'échelle physique associée à l'effet tunnel. La distance séparant deux particules et permettant la conduction par effet tunnel, par saut d'électrons, est en effet de l'ordre de l'Angström (0.1nm). Dans l'exploitation des résultats d'essais de percolation globale on ne prend pas en compte cet effet de géométrie ; seule la conduction géométrique peut être mise en évidence dans les calculs de percolation sur des microstructures simulées.

On mesure dans un premier temps la proportion de réalisations percolantes sur les microstructures simulées des séries A et B chargées à 14 et 20% sur une dizaine de réalisations (figure V.28). On décide si un mélange est percolant (ou non) si sa proportion de réalisations percolantes, sur un échantillon donné, est supérieure (ou inférieure) à 50%. Dans ce cas précis, la série A percole pour des fractions volumiques de noir de carbone de 14 et 20% en accord avec les données expérimentales. La série B chargée à 14 et 20% est percolante pour des simulations de 1500nm de côté. Cette même série, pour des simulations de 3000nm de côté, est, pour un taux de charges de 14%, non percolante à 47% (très proche de la condition de percolation (50%)). Les données des essais de résistivité montrent que la série B ne percole pas pour 14 et 20% de charges de noir de carbone.

On propose de diminuer la percolation macroscopique des simulations en manipulant plus judicieusement les paramètres à optimiser. On propose pour cela d'effectuer deux optimisations qu'on nomme OPT2 et OPT3 sur le modèle et l'algorithme finalement retenus et pour lesquelles certains paramètres sont fixés (tableau V.16). On nomme OPT1 l'optimisation générale (Chapitre IV) pour laquelle tous les paramètres sont optimisés. On applique l'étude de l'influence du choix des paramètres sur le mélange de la série B chargé à 14% censé être le mélange le moins percolant des quatre séries $A14\%$, $A20\%$, $B14\%$ et $B20\%$.

On présente les jeux de paramètres optimisés pour les trois optimisations dans le tableau V.17, ainsi qu'un exemple de cliché MET simulé (figures V.29(b), V.29(c) et V.29(d)). On calcule finalement la proportion de réalisations percolantes sur un échantillon d'une dizaines de simulations de microstructures (figure V.30).

OPT1	Vv_p, Vv_i, Vv_e, R_e
OPT2	$Vv_p = 0.5$, $Vv_i = 0.5$, Vv_e, R_e
OPT3	$Vv_p = 0.25$, $Vv_i = 0.5$, Vv_e, R_e

Tab. V.16 – Optimisations de la série $B14\%$ sur le modèle M_{3bis}.

L'optimisation OPT3 fournit les échantillons de simulations de microstructure les moins percolants avec 0% de réalisation percolante pour des tailles de simulations supérieures à 3000nm. Cela s'explique par la trop faible fraction volumique de particules au sein de l'agrégat (25%) qui est en dessous de la fraction volumique de percolation d'un schéma booléen de sphères (30%). En effet sur le cliché MET numérique de la figure V.29(d) on observe des agrégats peu compacts, le réseau de particules percolant faiblement au sein même de l'agrégat.

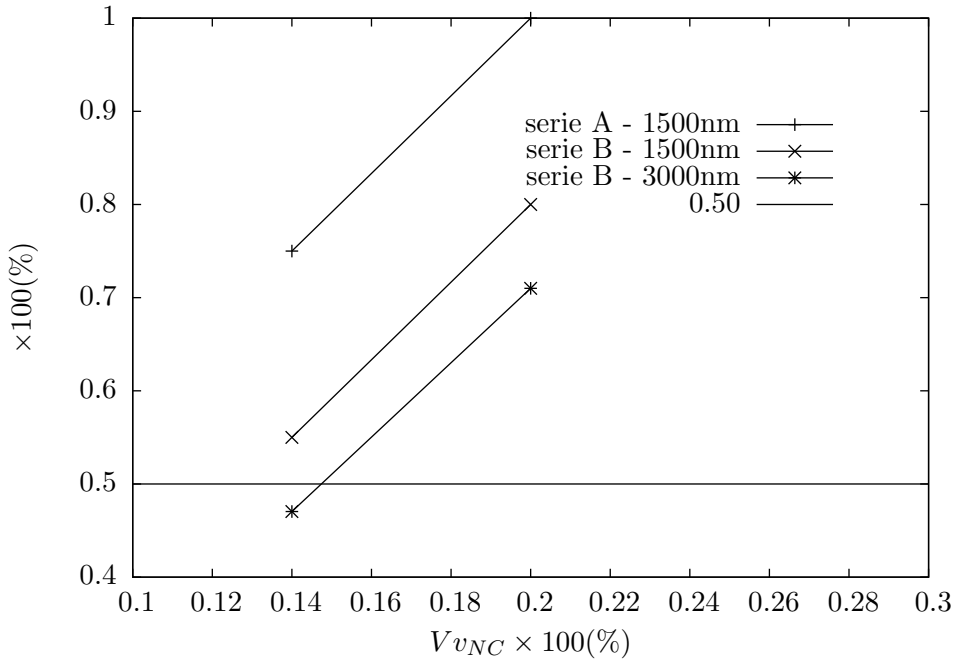
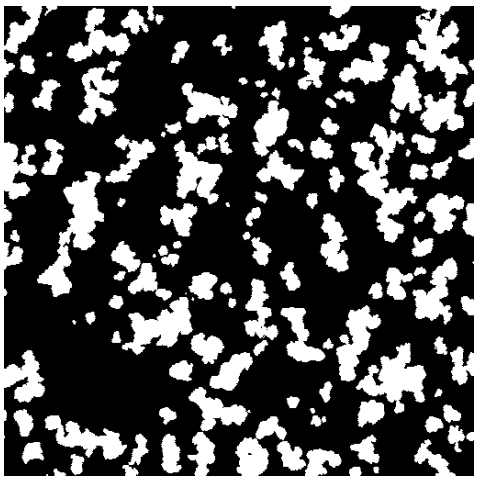


Fig. V.28 – Proportions de réalisations percolantes pour les séries A et B optimisées sur le modèle M_{3bis}.

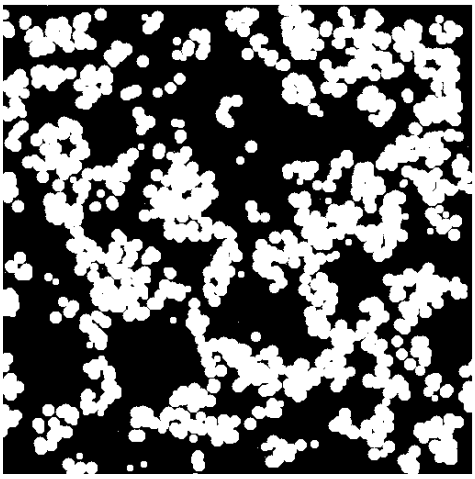
	Vv_p	Vv_i	Vv_e	R_e	Vv_{NC}	$Vv_i(1-Vv_e)$
OPT1	53	36	27	17.84p (57.1nm)	13.92	26.28
OPT2	-	-	46	17.54p (56.13nm)	13.50	27
OPT3	-	86	37	21.20p (67.84nm)	13.60	54.18

Tab. V.17 – Jeux de paramètres du mélange $B14\%$ optimisé sur le modèle M_{3bis} selon trois optimisations.

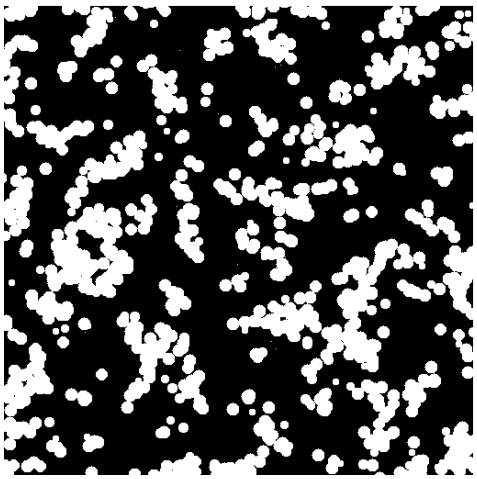
A contrario, l'optimisation OPT2 semble fournir de bien meilleurs résultats de morphologie de microstructure sur le cliché MET numérique de la figure V.29(c). On obtient 20% de réalisation percolante (figure V.30), on est donc en dessous du seuil de percolation. En effet la plus forte fraction volumique de particule ($Vv_p = 50\%$) permet d'obtenir des agrégats structurés. De même, la zone d'implantation ($A_i \cap A_e^c$) des particules finalement récupérées dans le modèle de Cox, est associée à une fraction volumique légèrement inférieure à la fraction volumique de percolation permettant de déconnecter à plus grande échelle le réseau de charges comme l'indique la courbe de la figure V.30.



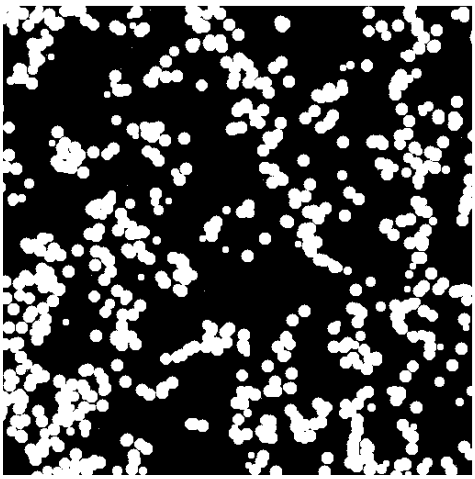
(a) Expérimental.



(b) Numérique OPT1.



(c) Numérique OPT2.



(d) Numérique OPT3.

Fig. V.29 – Clichés du mélange $B14\%$ optimisé sur le modèle M_{3bis} selon trois optimisations.

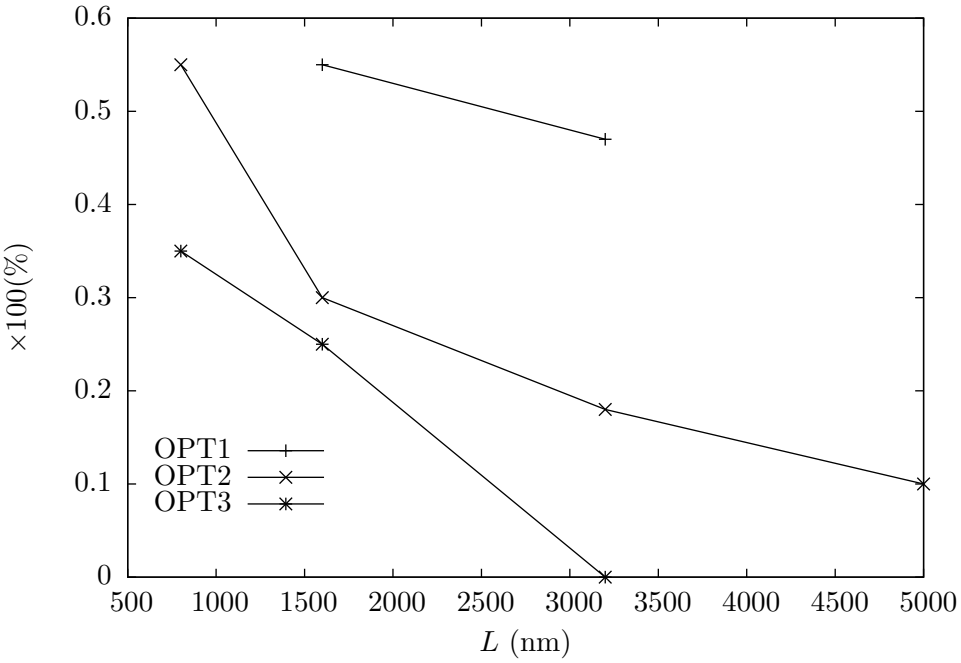


Fig. V.30 – Proportions de réalisations percolantes pour la série $B14$ en fonction de la longueur L du côté du cube simulé, selon différentes optimisations.

Conclusion

Le modèle morphologique a été amélioré par étapes en cherchant à se rapprocher au mieux des données morphologiques de vérification (courbes d'ouverture et de fermeture). On a également validé le modèle finalement retenu selon des critères de percolation. Chacun s'accordera, à l'issu de ce chapitre, à reconnaître l'intérêt énorme d'un dialogue entre identification et validation.

Troisième partie

Calculs de microstructures par éléments finis

La troisième partie, consacrée aux calculs de microstructures par éléments finis, constitue les cinq derniers chapitres du mémoire. Le chapitre VI présente les résultats de calculs d'homogénéisation périodique dans le but d'estimer les propriétés « minimales » (bornes inférieures) du comportement des élastomères chargés. Pour cela, on simplifie le modèle morphologique de la microstructure de l'élastomère chargé en considérant un agencement périodique des charges de noir de carbone dans la matrice élastomère. Les trois chapitres suivants (VII, VIII et IX) présentent les calculs par éléments finis de microstructures représentatives. En faisant le choix de distinguer trois chapitres, on souhaite souligner la méthodologie retenue du point de vue du maillage (Chapitre VII), du calcul parallèle (Chapitre VIII) et enfin de l'étude du VER (Chapitre IX). Le dernier chapitre (Chapitre X) est dédié à la discussion des résultats obtenus par le calcul par éléments finis.

Chapitre -VI-

Homogénéisation

On présente, dans une première partie, les différentes techniques d'homogénéisation, analytiques et numériques, pour les matériaux hétérogènes.

Dans une seconde partie, on détermine, par homogénéisation périodique, les propriétés effectives élastiques et électrique d'un élastomère chargé possédant un agencement périodique de ses renforts. Les propriétés obtenues sont celles du matériau le plus souple que l'on puisse obtenir, pour lequel aucune percolation locale ou macroscopique du réseau de charges n'est possible. On choisit de placer systématiquement les résultats par rapport aux bornes et estimations qui sont préalablement rappelées.

Dans une dernière partie, on confronte les résultats obtenus par calculs éléments finis à l'estimation de Christensen qui relie le module d'Young effectif d'un composite élastomère chargé au module d'Young de la matrice via des paramètres géométriques. Cette relation met en évidence le phénomène d'amplification du module d'Young. On concluera ce chapitre par l'étude de l'influence du motif morphologique sur les propriétés effectives du composite périodique, en introduisant la notion de gomme occluse.

Contents

VI.1 Techniques d'homogénéisation **103**
- VI.1.1 Les méthodes analytiques 103
- VI.1.2 Les méthodes numériques 103

VI.2 Bornes et Estimations **105**
- VI.2.1 Estimations des propriétés élastiques 105
- VI.2.2 Bornes du premier ordre : Voigt et Reuss 106
- VI.2.3 Bornes du second ordre : Hashin-Shtrikman (1963) 107
- VI.2.4 Bornes du troisième ordre 107
- VI.2.5 Bornes de la conductivité électrique 110

VI.2.6 Données expérimentales 110
VI.3 Les conditions aux limites 112
VI.3.1 Calcul d'élasticité linéaire 112
VI.3.2 Calcul électrique 114
VI.4 Homogénéisation périodique 116
VI.4.1 Généralités - rappel 116
VI.4.2 Description de la cellule 116
VI.4.3 Propriétés élastiques 121
VI.4.4 Propriétés électriques 129
VI.5 Facteur d'amplification 130
VI.5.1 Formule de Christensen 130
VI.5.2 Motif morphologique 133

VI.1 Techniques d'homogénéisation

On choisit de classer les techniques d'homogénéisation en deux grandes familles, les méthodes analytiques et les méthodes numériques.

VI.1.1 Les méthodes analytiques

Parmi les nombreuses méthodes analytiques, on peut citer les premières théories mathématiques de l'homogénéisation qui utilisent des développements asymptotiques des grandeurs mécaniques telles que la contrainte et la déformation [Beran, 1968] [Sanchez-Palencia, 1974] [Bensoussan et al., 1978]. Il existe également un ensemble de bornes et estimations largement utilisées des mécaniciens et physiciens.

Les bornes (supérieure et inférieure) encadrent les propriétés d'un matériau hétérogène. Il existe plusieurs types de bornes qui se différencient par la finesse de description des échelles. En effet, les bornes inférieure et supérieure sont d'autant plus resserrées que la connaissance de la microstructure est fine. Dans le cas d'un biphasé, on distingue trois types de bornes.

Les bornes du premier ordre ne prennent en général en compte que les fractions volumiques de chacune des phases. Ce sont les bornes de Voigt et de Reuss [Reuss, 1929], [Voigt, 1889].

A un ordre au dessus, on a les bornes du second ordre [Hashin and Shtrikman, 1963], [Hill, 1963], [Kröner, 1977], [Willis, 1981]. Ces bornes prennent en compte, en plus des fractions volumiques de chacune des phases, des conditions sur le comportement du matériau, comme l'isotropie locale et globale dans le cas des bornes d'Hashin-Shtrikman.

Enfin les bornes du troisième ordre possèdent, en complément des apports d'informations liés aux bornes du premier et du second ordre, des informations sur la géométrie des phases [Torquato, 1998]. Certaines de ces bornes du troisième ordre prennent en compte des modèles morphologiques pour décrire la géométrie des phases et donc la microstructure [Jeulin and Ostoja-Starzewski, 2001].

Enfin les estimations permettent, sous certaines hypothèses spécifiques, d'estimer les propriétés effectives d'un matériau hétérogène. Elles présentent l'avantage d'approcher avec plus de précision le comportement du matériau hétérogène contrairement aux bornes qui fournissent un encadrement. On peut écrire une estimation à partir d'une approche micromécanique comme dans le cas du modèle auto-cohérent [Berveiller and Zaoui, 1979], ou à partir de principes variationnels [Ponte Castaneda, 1989]. Une approche micromécanique utilisant un modèle auto-cohérent à trois phases a permis de décrire le comportement mécanique d'élastomères chargés [Omnes et al., 2008].

On présente dans le paragraphe VI.2, quelques bornes et estimations ainsi que les hypothèses sur la microstructure qui leur sont associées.

VI.1.2 Les méthodes numériques

Parmi les méthodes numériques, on distingue les méthodes séquencées et les méthodes intégrées.

a) Les méthodes intégrées

Les méthodes intégrées consistent à prendre en compte simultanément les deux échelles, microscopique et macroscopique, dans le calcul par éléments finis. On peut citer la méthode FE^2 [Feyel and Chaboche, 2000] ou encore la méthode Arlequin [Bendhia, 1998], qui présentent plusieurs niveaux de calculs par éléments finis qui caractérisent les différentes échelles physiques.

b) Les méthodes séquencées

Pour les méthodes séquencées, on cherche à estimer les propriétés macroscopiques d'un matériau en effectuant un ou plusieurs calculs d'une description pertinente de la microstructure correspondante. On peut représenter la microstructure par une cellule élémentaire périodique. La plupart des travaux ont été menés sur des cas bidimensionnels avec par exemple le cas de fibres de carbone dans une matrice polymère [Zeman and Sejnoha, 2001].

On peut également chercher à s'approcher avec plus de précision de la morphologie réelle de la microstructure. De nombreux modèles tridimensionnels existent dans le domaine des polycristaux avec l'utilisation de polygones de Voronoï. Ces modèles ont été enrichis du point de vue morphologique, en décrivant les joints de grains [Diard, 2001], les paquets de bainite dans les grains austénitiques [Osipov, 2007] ou encore les grains non convexes [Gérard, 2008].

De nombreux modèles existent pour la modélisation des mousses [Dillard, 2004] ou encore des matériaux cimentaires poreux [Hain and Wriggers, 2001], [Wriggers and Moftah, 2006].

Pour de nombreux autres matériaux, il est parfois difficile de modéliser la microstructure. On utilise alors des images tridimensionnelles obtenues au microtomographe comme base d'un modèle éléments finis [Madi et al., 2007], [Burteau et al., 2007].

Dans tous les cas, la description de la microstructure doit être suffisamment riche et réaliste pour estimer correctement les propriétés macroscopiques. Pour cela, on cherche la taille et la description géométrique suffisantes de la microstructure pour la propriété que l'on souhaite estimer. On parle encore de Volume Elémentaire Représentatif (ou VER).

On détermine les propriétés effectives d'un matériau hétérogène en moyennant les champs locaux sur un volume de taille supérieure ou égale à celle du VER minimal. Dans le cas d'une représentation périodique de la morphologie de la microstructure, le VER est la cellule élémentaire périodique. Quand on s'intéresse à représenter la morphologie réelle de la microstructure, la taille du VER n'est *a priori* pas connu.

On détermine la taille du VER par une méthode statistique [Kanit et al., 2003]. En quelques mots, cette méthode consiste à calculer les propriétés apparentes de microstructures de tailles croissantes avec plusieurs réalisations de la microstructure à taille donnée, et à caractériser la représentativité statistique de la grandeur mesurée vis-à-vis de la taille et du nombre de réalisations. Pour le calcul par éléments finis de microstructures, on impose des conditions aux limites qui sont propres à l'homogénéisation.

On présente dans le paragraphe VI.3 les différentes conditions aux limites qui seront utilisées dans les chapitres suivants pour le calcul par éléments finis de microstructures.

VI.2 Bornes et estimations des propriétés élastiques et électriques

On rappelle les propriétés mécaniques et électriques des composants de l'élastomère chargé dans le tableau VI.1 :

	(E(MPa),ν)	(K(MPa),G(MPa))	λ ((ohm.cm)$^{-1}$)
Noir de carbone (NC)	(80000,0.3)	$(66667, 30769)$	10^{-04}
Matrice élastomère (M)	(3,0.49983)	(3000,1)	10^{-14}

Tab. VI.1 – Propriétés mécaniques et électriques de l'élastomère chargé.

On ajoute à ces propriétés les fractions volumiques de chacune des phases Vv_{NC} et Vv_M respectivement pour le noir de carbone et pour la matrice élastomère. L'ensemble des courbes des bornes et estimations des différentes propriétés sont rassemblées sur les graphes VI.1(a), VI.1(b), VI.2(a) et VI.2.5.

VI.2.1 Estimations des propriétés élastiques

On présente quelques estimations des propriétés mécaniques dans le cas d'un matériau particulaire (tridimensionnel). Ces estimations sont valides pour des fractions volumiques de noir de carbone inférieures à 0.3.

a) Einstein (1906-1911)

La première et la plus simple des estimations évoquées ici est celle d'Einstein [Einstein, 1906] et [Einstein, 1911] qui estima les propriétés d'un fluide visqueux de type plasma contenant des particules sphériques incompressibles et isolées en suspension :

$$\mu_{Einstein} = \mu_M(1 + 2.5Vv_{NC}) \tag{VI.1}$$

b) Smallwood (1944)

Smallwood [Smallwood, 1944] utilisa la même approche qu'Einstein pour décrire le module d'Young en petites déformations d'un matériau solide renforcé par des particules sphériques rigides (équation VI.2). Cette estimation ne reste valable que pour de faibles fractions volumiques de particules.

$$E_{Smallwood} = E_M(1 + 2.5Vv_{NC}) \tag{VI.2}$$

c) Guth-Gold (1938, 1945)

Guth et Gold proposèrent [Guth and Gold, 1938], contrairement aux estimations de Einstein et de Smallwood, de prendre en compte les phénomènes d'interaction entre particules et pour de plus fortes fractions volumiques en ajoutant un terme quadratique :

$$E_{Guth-Gold} = E_M(1 + 2.5Vv_{NC} + 14.1Vv_{NC}^2) \tag{VI.3}$$

Guth [Guth, 1945] proposa également une seconde estimation moins restrictive sur la forme des renforts en prenant en compte leur morphologie.

d) Budiansky (1965)

Une estimation auto-cohérente du module d'Young développée par Budiansky [Budiansky, 1965] s'applique dans le cas de particules rigides dans une matrice incompressible (ν_M proche de 0.5) :

$$E_{Budiansky} = \frac{E_M}{1 - 2.5Vv_{NC}} \tag{VI.4}$$

e) Mori-Tanaka (1973)

L'estimation de Mori-Tanaka [Mori and Tanaka, 1973] s'applique dans le cas de particules sphériques dispersées de facon isotrope dans une matrice élastique. Cette estimation porte sur les modules de compressibilité et de cisaillement (équation VI.5). Dans le cas de particules infiniment rigides, les estimations de Mori-Tanaka coïncident avec les bornes inférieures d'Hashin-Shtrikman.

$$\begin{cases} K_{Mori-Tanaka} = K_M + \dfrac{Vv_{NC}(K_{NC} - K_M)K_M}{\dfrac{(1 - Vv_{NC})(K_{NC} - K_M)3K_M}{3K_M + 4G_M} + K_M} \\ G_{Mori-Tanaka} = G_M + \dfrac{Vv_{NC}(G_{NC} - G_M)G_M}{(1 - Vv_{NC})(G_{NC} - G_M)\dfrac{6(K_M + 2G_M)}{5(3K_M + 4G_M)} + G_M} \end{cases} \tag{VI.5}$$

VI.2.2 Bornes du premier ordre : Voigt et Reuss

Ces bornes, associées à des lois de mélanges, sont des bornes du premier ordre. Elles ne supposent aucune information concernant la microstructure en dehors des fractions volumiques de chacun des constituants.

a) Borne supérieure de Voigt (1889)

La borne de Voigt [Voigt, 1889] correspond au modèle en parallèle du composite pour lequel on considère les déformations uniformes dans le matériau. On obtient les relations suivantes reliant les fractions volumiques et les modules d'élasticité de chacune des phases :

$$\begin{cases} G^{Voigt} = Vv_M G_M + Vv_{NC} G_{NC} \\ K^{Voigt} = Vv_M K_M + Vv_{NC} K_{NC} \end{cases} \tag{VI.6}$$

b) Borne inférieure de Reuss (1929)

La borne de Reuss [Reuss, 1929] correspond au modèle en série du composite pour lequel on considère les contraintes uniformes dans le matériau. on obtient les relations suivantes reliant les fractions volumiques et les modules d'élasticité de chacune des phases :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{G^{Reuss}} = Vv_M \dfrac{1}{G_M} + Vv_{NC} \dfrac{1}{G_{NC}} \\ \dfrac{1}{K^{Reuss}} = Vv_M \dfrac{1}{K_M} + Vv_{NC} \dfrac{1}{K_{NC}} \end{cases} \tag{VI.7}$$

VI.2.3 Bornes du second ordre : Hashin-Shtrikman (1963)

Dans le cas où la répartition des phases est supposée isotrope au sein du matériau, il existe des bornes plus resserrées que les bornes de Voigt et Reuss. Il s'agit des bornes d'Hashin-Shtrikman [Hashin and Shtrikman, 1963]. On exprime les bornes tridimensionnelles des modules de compressibilité, de cisaillement.

$$G_{3D}^{HS-} = G_M + \frac{Vv_{NC}}{\frac{1}{G_{NC}-G_M} + \frac{2(K_M+2G_M)(1-Vv_{NC})}{5G_M(K_M+4/3G_M)}} \tag{VI.8}$$

$$G_{3D}^{HS+} = G_{NC} + \frac{1-Vv_{NC}}{\frac{1}{G_M-G_{NC}} + \frac{2(K_{NC}+2G_{NC})Vv_{NC}}{5G_{NC}(K_{NC}+4/3G_{NC})}} \tag{VI.9}$$

$$K_{3D}^{HS-} = \frac{1}{\frac{Vv_{NC}}{K_{NC}+4/3G_{NC}} + \frac{1-Vv_{NC}}{K_M+4/3G_{NC}}} - 4/3G_{NC} \tag{VI.10}$$

$$K_{3D}^{HS+} = \frac{1}{\frac{Vv_{NC}}{K_{NC}+4/3(\frac{1}{G_{NC}})} + \frac{1-Vv_{NC}}{K_M+4/3(\frac{1}{G_{NC}})}} - 4/3(\frac{1}{G_{NC}}) \tag{VI.11}$$

On obtient un l'encadrement suivant pour les modules de compressibilité et de cisaillement :

$$G_{3D}^{HS-} \leq G_{3D}^{eff} \leq G_{3D}^{HS+} \quad , \quad K_{3D}^{HS-} \leq K_{3D}^{eff} \leq K_{3D}^{HS+} \tag{VI.12}$$

En utilisant les expressions précédentes, on peut calculer les modules d'Young inférieur et supérieur (équations VI.13 et VI.14) avec l'encadrement du module d'Young effectif (équation VI.15). Il ne s'agit pas ici de bornes optimales.

$$E_{3D}^{HS-} = E_M \frac{3E_M + 2E_{NC} + 3Vv_{NC}(E_{NC}-E_M)}{3E_M + 2E_{NC} - 2Vv_{NC}(E_{NC}-E_M)} \tag{VI.13}$$

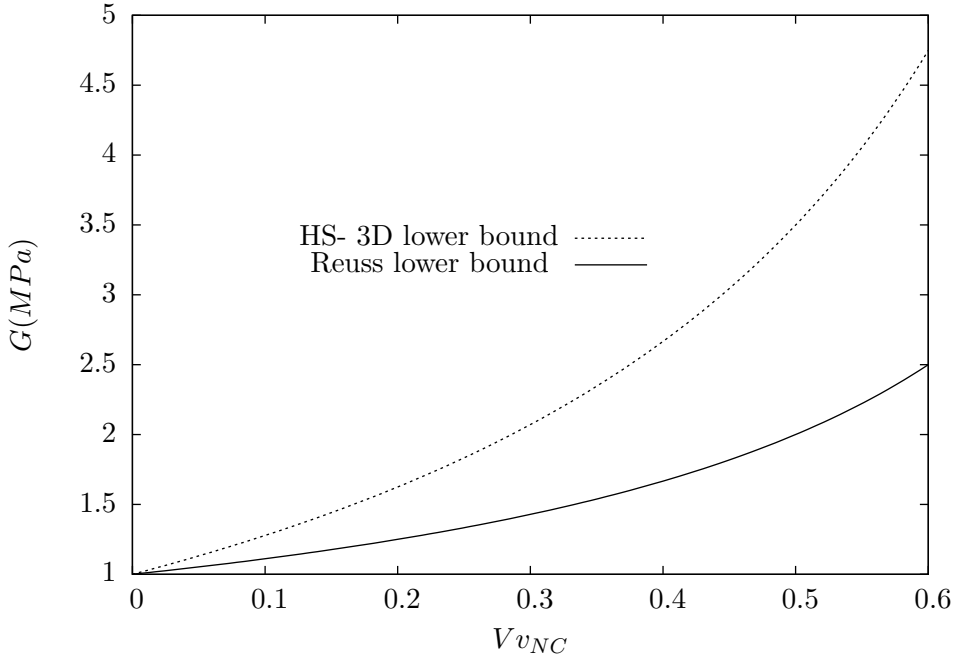
$$E_{3D}^{HS+} = E_{NC} \frac{5E_M + 3Vv_{NC}(E_{NC}-E_M)}{5E_M - 2Vv_{NC}(E_{NC}-E_M)} \tag{VI.14}$$

$$E_{3D}^{HS-} \leq E_{3D}^{eff} \leq E_{3D}^{HS+} \tag{VI.15}$$

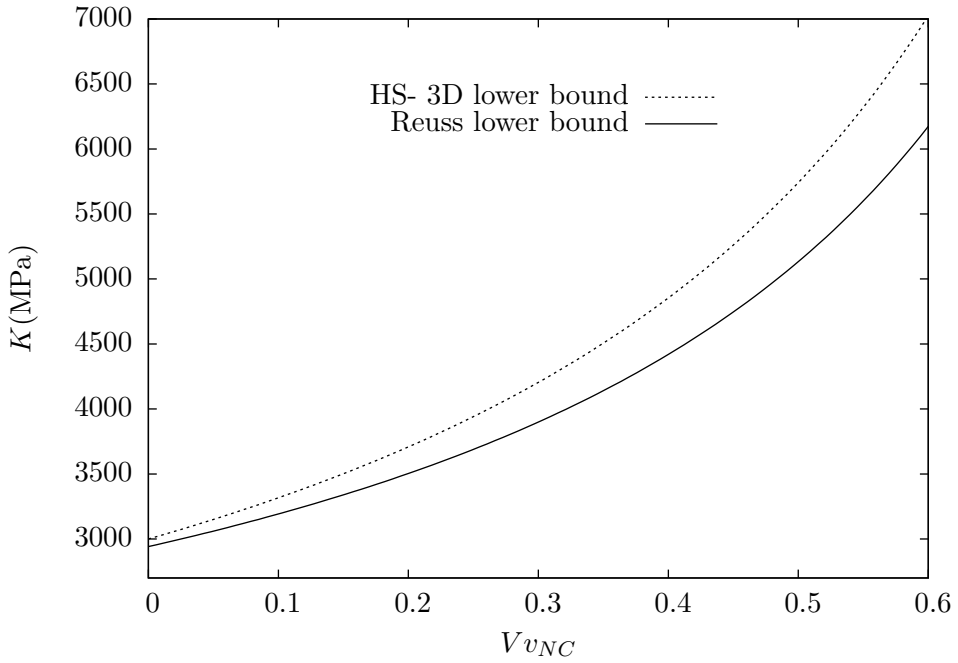
On étudie également l'influence du contraste entre phases et plus précisément la valeur du module d'Young du noir de carbone sur la borne inférieure d'Hashin-Shtrikman du module de cisaillement (figure VI.2(b)). On remarque une saturation de la borne du module de cisaillement pour les forts contrastes de module d'Young.

VI.2.4 Bornes du troisième ordre

Il existe également des bornes du troisième ordre qui nécessitent plus d'informations concernant la microstructure. Ces bornes s'appliquent pour des matériaux à microstructure aléatoire à géométrie isotrope avec pour chacune des phases un comportement élastique isotrope. On décrit cette microstructure aléatoire à l'aide de modèles morphologiques [Jeulin and Ostoja-Starzewski, 2001].

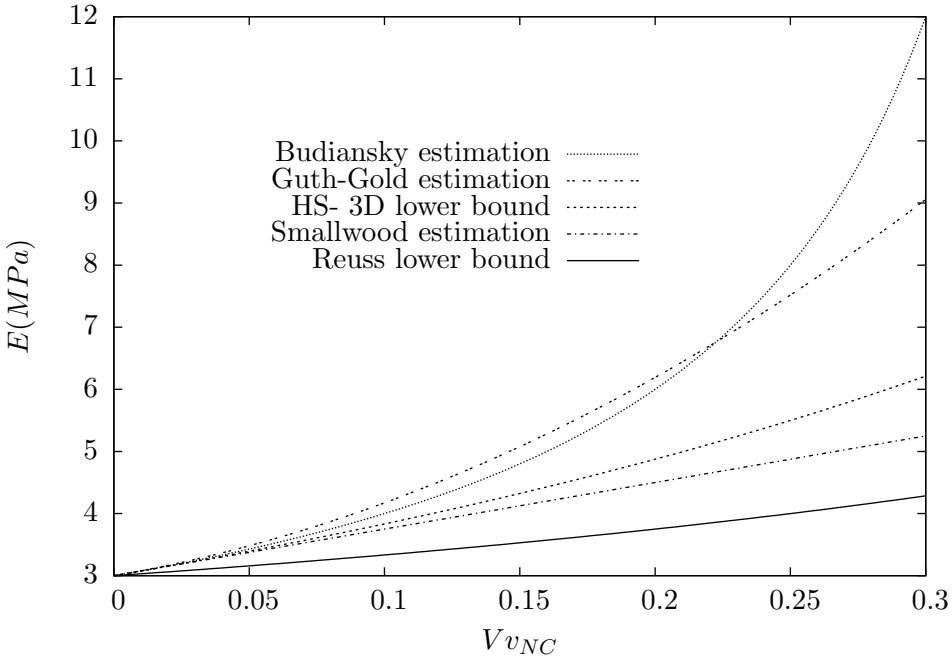


(a) Module de cisaillement.

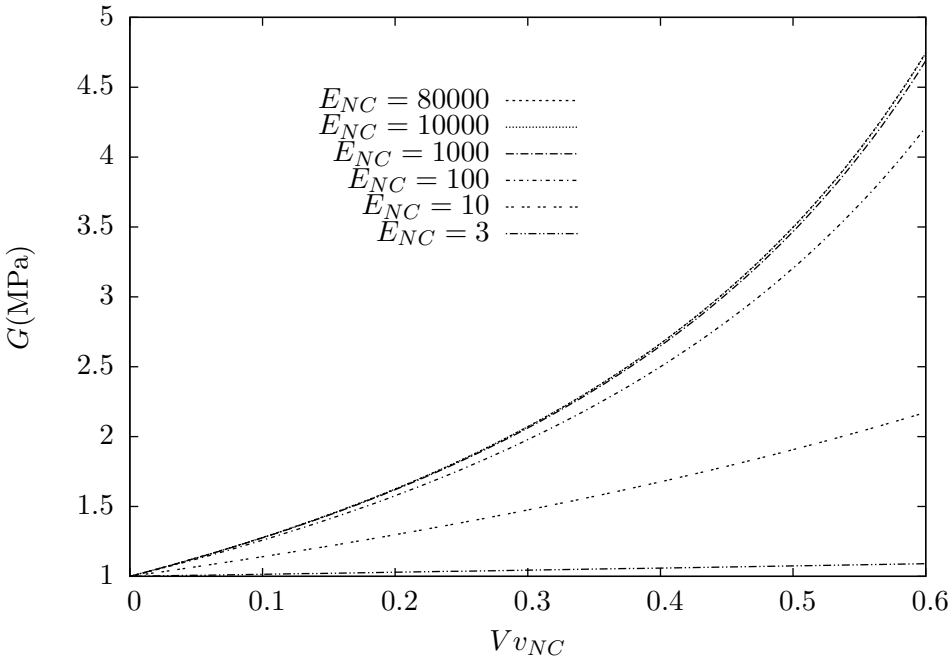


(b) Module de compressibilité.

Fig. VI.1 – Bornes et estimations des modules d'élasticité.



(a) Module d'Young.



(b) Evolution de la borne inférieure d'Hashin-Shtrikman en fonction du module d'Young des charges de noir de carbone (E_{NC} en MPa).

Fig. VI.2 – Bornes et estimations des modules d'élasticité.

VI.2.5 Bornes de la conductivité électrique

On exprime les bornes de la conductivité électrique en fonction de la conductivité et de la fraction volumique de chacune des phases :

$$\lambda^{HS-} = \lambda_{NC} + \frac{Vv_M}{\dfrac{1}{\lambda_M - \lambda_{NC}} + \dfrac{Vv_{NC}}{3\lambda_{NC}}} \tag{VI.16}$$

$$\lambda^{HS+} = \lambda_M + \frac{Vv_{NC}}{\dfrac{1}{\lambda_{NC} - \lambda_M} + \dfrac{Vv_M}{3\lambda_M}} \tag{VI.17}$$

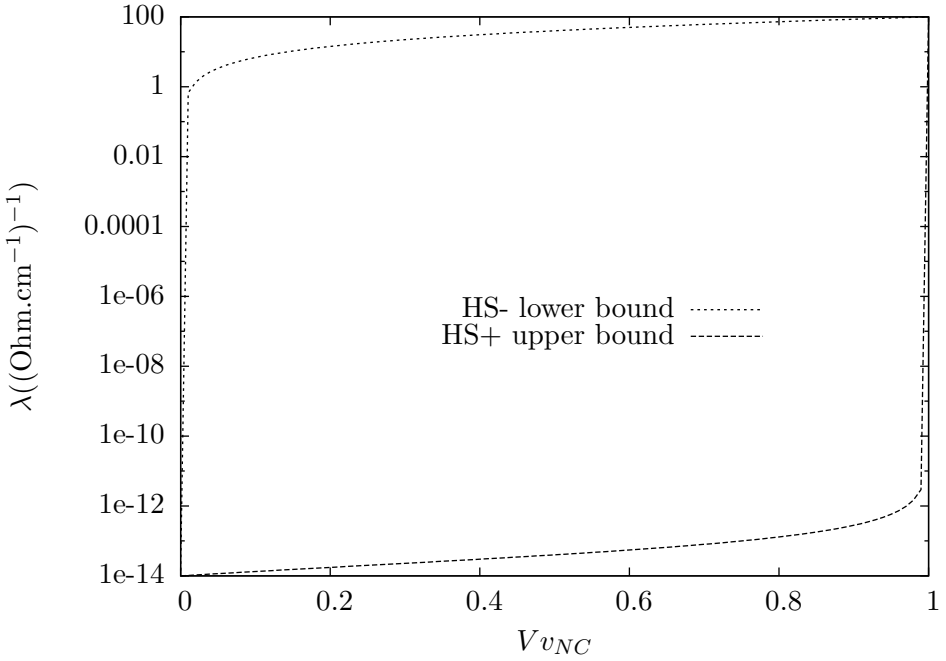


Fig. VI.3 – Bornes de la conductivité électrique.

VI.2.6 Données expérimentales

Pour chaque série étudiée, on place les données expérimentales d'essais dynamiques et de résistivité, présentés dans le chapitre II, par rapport aux bornes et estimations précédemment citées (figures VI.2.6 et VI.2.6). Il ne s'agit pas ici de faire l'analyse de ces résultats, qui a été traitée dans le chapitre II, mais d'avantage de commenter la proximité par rapport à la borne inférieure d'Hashin-Shtrikman (mécanique et électrique). Concernant les modules de cisaillement expérimentaux, la borne inférieure d'Hashin-Shtrikman est une assez bonne approximation du module pour les faibles taux de charges ($Vv_{NC} < 10\%$). Pour les taux plus élevés, cette borne n'exprime pas les phénomènes d'interaction amplifiés dus à un plus grand rapprochement des charges dans ces gammes de fractions volumiques. Concernant les conductivités électriques expérimentales, les conductivités électriques de chacune des séries saturent à $10^{-11}(\text{ohm.cm}^{-1})^{-1}$ car le système de mesure ne peut pas tendre vers des gammes de conductivité plus basses.

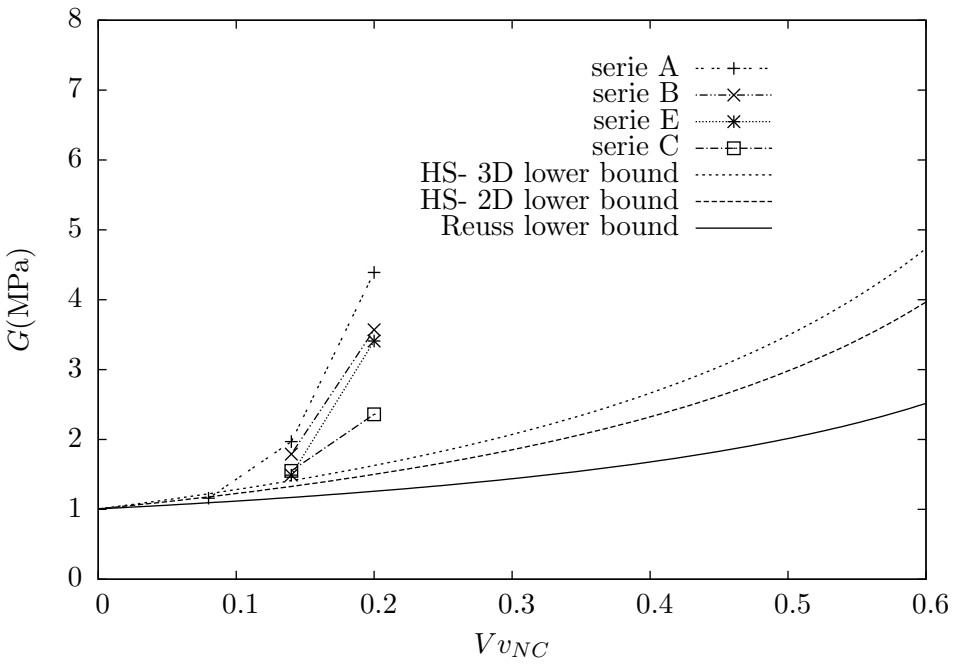


Fig. VI.4 – Résultats d'essais dynamiques au viscoanalyseur.

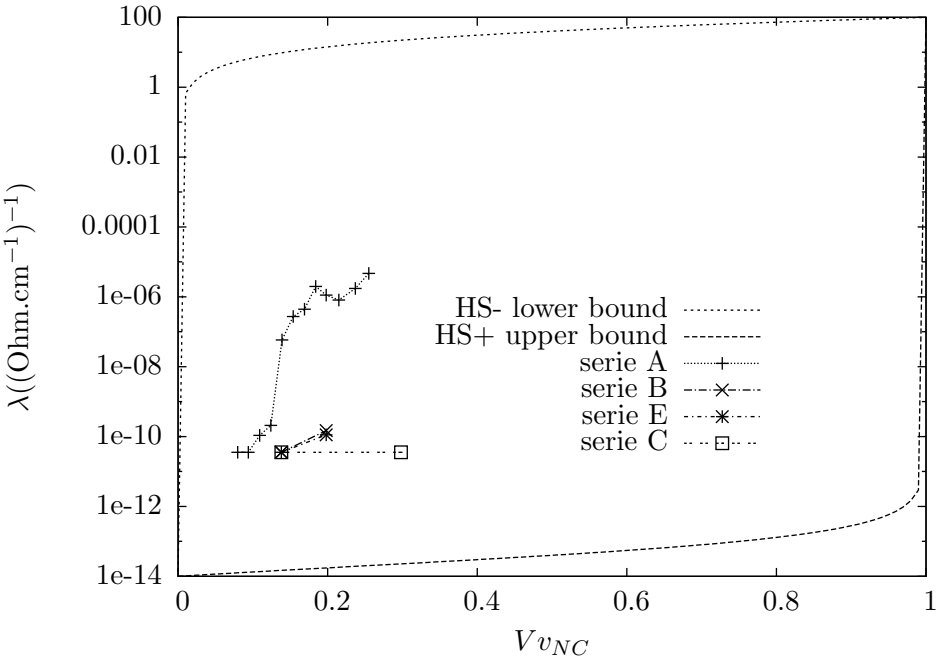


Fig. VI.5 – Résultats de mesures de résistivité.

VI.3 Les conditions aux limites en calcul d'homogénéisation de microstructures

On considère une microstructure de volume Ω. Pour déterminer les propriétés de ce volume, on impose des conditions aux limites sur sa frontière notée $\partial\Omega$. On présente dans ce paragraphe les différentes conditions aux limites que l'on va être amené à utiliser pour les calculs par éléments finis de microstructures. On présente le cas du calcul d'élasticité linéaire et le cas du calcul électrique. On aborde plus précisément les notions de propriétés apparentes et effectives.

VI.3.1 Calcul d'élasticité linéaire

En élasticité linéaire, on relie le tenseur des déformations $\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$ au tenseur des contraintes $\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}$ par l'intermédiaire du tenseur d'élasticité $\underset{\approx}{\boldsymbol{C}}$ qui est d'ordre 4, défini, positif et symétrique :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} = \underset{\approx}{\boldsymbol{C}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{E}} \tag{VI.18}$$

$$\begin{pmatrix} \Sigma_{11} \\ \Sigma_{22} \\ \Sigma_{33} \\ \Sigma_{12} \\ \Sigma_{23} \\ \Sigma_{31} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ - & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ - & - & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ - & - & - & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ - & - & - & - & C_{55} & C_{56} \\ - & - & - & - & - & C_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_{11} \\ E_{22} \\ E_{33} \\ 2E_{12} \\ 2E_{23} \\ 2E_{31} \end{pmatrix}$$

On distingue ici trois types de conditions aux limites : les conditions homogènes au contour de type cinématique ou statique et les conditions aux limites périodiques. Pour chacune de ces conditions aux limites, on impose toutes les composantes du tenseur des déformations ou du tenseur des contraintes selon le type de conditions. On récupère ainsi les composantes du tenseur d'élasticité. On note $\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}(\underline{\boldsymbol{x}})$ et $\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}(\underline{\boldsymbol{x}})$ les tenseurs de déformation et de contrainte locaux.

– Dans le cas des conditions *KUBC* (*Kinematic Uniform Boundary Condition*) on applique sur tous les nœuds de la surface extérieure $\partial\Omega$ du volume Ω un déplacement $\underline{\boldsymbol{u}}$ qui s'écrit à partir du tenseur des déformations homogénéisées $\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$ qui correspond à la moyenne des déformations locales dans le volume :

$$\begin{cases} \underline{\boldsymbol{u}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{E}}.\underline{\boldsymbol{x}} & \forall \underline{\boldsymbol{x}} \in \partial\Omega \\ \underset{\sim}{\boldsymbol{E}} = \dfrac{1}{\Omega}\displaystyle\int_{\Omega} \underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}(\underline{\boldsymbol{x}})d\Omega \end{cases} \tag{VI.19}$$

Le tenseur des contraintes macroscopiques est alors obtenu par la moyenne des contraintes locales dans tout le volume Ω :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} = < \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}} > \tag{VI.20}$$

$$= \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}(\underline{\boldsymbol{x}})d\Omega \tag{VI.21}$$

– Dans le cas des conditions *SUBC* (*Static Uniform Boundary Condition*) on applique sur la surface extérieure $\partial\Omega$ du volume Ω un effort surfacique $\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}.\underline{\boldsymbol{n}}$ qui s'écrit à partir du

tenseur des contraintes homogénéisées $\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}$ qui correspond à la moyenne des contraintes locales dans le volume :

$$\left\{\begin{array}{ll} \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}.\underline{\boldsymbol{n}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}.\underline{\boldsymbol{n}} & \forall \underline{\boldsymbol{x}} \in \partial\Omega \\ \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} = \dfrac{1}{\Omega}\displaystyle\int_{\Omega} \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}(\underline{\boldsymbol{x}})d\Omega & \end{array}\right. \tag{VI.22}$$

Le tenseur des déformations macroscopiques est alors obtenu par la moyenne des déformations locales dans tout le volume Ω :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{E}} = < \underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}} > \tag{VI.23}$$

$$= \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} \underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}(\underline{\boldsymbol{x}})d\Omega \tag{VI.24}$$

– Dans le cas des conditions *périodiques* on applique sur tous les nœuds de la surface extérieure $\partial\Omega$ du volume Ω un déplacement $\underline{\boldsymbol{u}}$ qui s'écrit à partir du tenseur des déformations homogénéisées $\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$ et d'une fluctuation périodique $\underline{\boldsymbol{v}}$:

$$\left\{\begin{array}{ll} \underline{\boldsymbol{u}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{E}}.\underline{\boldsymbol{x}} + \underline{\boldsymbol{v}} & \forall \underline{\boldsymbol{x}} \in \partial\Omega \\ \underset{\sim}{\boldsymbol{E}} = \dfrac{1}{\Omega}\displaystyle\int_{\Omega} \underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}(x)d\Omega & \end{array}\right. \tag{VI.25}$$

La fluctuation périodique $\underline{\boldsymbol{v}}$ est périodique car elle prend la même valeur en deux points homologues de faces opposées. De même, les efforts $\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}.\underline{\boldsymbol{n}}$ en deux points homologues sont opposés.

En élasticité linéaire, chaque problème KUBC, SUBC ou périodique possède une unique solution à un mouvement de corps rigide près dans le cas SUBC et à une translation près dans le cas des conditions périodiques. Il existe des tenseurs de concentration d'ordre 4 qui permettent de relier les grandeurs locales ($\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}$, $\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}$) aux grandeurs globales ($\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$, $\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}$), on les note $\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}$ et $\underset{\sim}{\boldsymbol{B}}$:

$$\left\{\begin{array}{ll} \underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}(\underline{\boldsymbol{x}}) = \underset{\sim}{\boldsymbol{A}}(\underline{\boldsymbol{x}}) : \underset{\sim}{\boldsymbol{E}} & \forall \underline{\boldsymbol{x}} \in \Omega \text{ et } \forall \underset{\sim}{\boldsymbol{E}} \\ \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}(\underline{\boldsymbol{x}}) = \underset{\sim}{\boldsymbol{B}}(\underline{\boldsymbol{x}}) : \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} & \forall \underline{\boldsymbol{x}} \in \Omega \text{ et } \forall \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} \end{array}\right. \tag{VI.26}$$

Soient $\underset{\sim}{\boldsymbol{c}}(\underline{\boldsymbol{x}})$ et $\underset{\sim}{\boldsymbol{s}}(\underline{\boldsymbol{x}})$ les tenseurs d'ordre 4 d'élasticité et de souplesse dans le volume Ω :

$$\left\{\begin{array}{ll} \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}(\underline{\boldsymbol{x}}) = \underset{\sim}{\boldsymbol{c}}(\underline{\boldsymbol{x}}) : \underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}(\underline{\boldsymbol{x}}) & \\ \underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}(\underline{\boldsymbol{x}}) = \underset{\sim}{\boldsymbol{s}}(\underline{\boldsymbol{x}}) : \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}(\underline{\boldsymbol{x}}) & \forall \underline{\boldsymbol{x}} \in \Omega \end{array}\right. \tag{VI.27}$$

Pour le problème KUBC on écrit :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} = < \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}} > \tag{VI.28a}$$

$$= < \underset{\sim}{\boldsymbol{c}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{A}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{E}} > \tag{VI.28b}$$

$$= < \underset{\sim}{\boldsymbol{c}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{A}} >: \underset{\sim}{\boldsymbol{E}} \tag{VI.28c}$$

$$= \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}_E^{app} : \underset{\sim}{\boldsymbol{E}} \tag{VI.28d}$$

Pour le problème SUBC on écrit :

$$\begin{aligned} \underset{\sim}{\boldsymbol{E}} &= < \underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}} > && \text{(VI.29a)} \\ &= < \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{s}}} : \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{B}}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} > && \text{(VI.29b)} \\ &= < \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{s}}} : \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{B}}} >: \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} && \text{(VI.29c)} \\ &= \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}}_{\Sigma}^{app} : \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} && \text{(VI.29d)} \end{aligned}$$

$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}}_{E}^{app}$ et $\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}}_{\Sigma}^{app}$ sont respectivement les tenseurs apparents d'élasticité et de souplesse pour un volume Ω. Pour des volumes Ω judicieusement choisis, on peut encadrer les propriétés effectives du volume par les propriétés apparentes obtenues pour les deux types de conditions aux limites homogènes au contour, KUBC et SUBC [Huet, 1991] :

$$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}}_{\Sigma}^{app-1} \leq \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}}^{eff} \leq \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}}_{E}^{app} \tag{VI.30}$$

Dans le cas des conditions aux limites périodiques, on a présenté le cas des conditions en déplacement. Il existe également des conditions aux limites périodiques en effort. Les résultats de la littérature montrent, qu'en général, on a l'encadrement suivant :

$$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}}_{\Sigma}^{app-1} \leq \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}}_{\Sigma periodic}^{app-1} \leq \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}}^{eff} \leq C_{Eperiodic}^{app} \leq \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}}_{E}^{app} \tag{VI.31}$$

Lorsque le volume Ω est suffisamment grand, les propriétés apparentes du matériau hétérogènes ne dépendent pas du type de conditions aux limites et coïncident avec les propriétés effectives [Sab, 1992].

VI.3.2 Calcul électrique

Dans un problème électrique, on relie le vecteur flux électrique $\underline{\boldsymbol{J}}$ au gradient de potentiel $\underline{\boldsymbol{\nabla}}\,\Phi$ par l'intermédiaire du tenseur d'ordre 2 de conductivité électrique qui est symétrique et défini positif :

$$\underline{\boldsymbol{J}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\Lambda}}_{elec}.\underline{\boldsymbol{\nabla}}\,\Phi \tag{VI.32}$$

$$\left\{ \begin{array}{c} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{array} \right\} = \left[\begin{array}{ccc} (\Lambda_{elec})_{11} & (\Lambda_{elec})_{12} & (\Lambda_{elec})_{13} \\ - & (\Lambda_{elec})_{22} & (\Lambda_{elec})_{23} \\ - & - & (\Lambda_{elec})_{33} \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{c} \nabla\Phi_1 \\ \nabla\Phi_2 \\ \nabla\Phi_3 \end{array} \right\} \tag{VI.33}$$

On distingue trois types de conditions aux limites. Les conditions homogènes au contour de type cinématique ou statique et les conditions aux limites périodiques. Pour chacune de ces conditions aux limites, on impose toutes les composantes du vecteur du flux électrique ou du vecteur de gradient de potentiel électrique selon le type de conditions. On récupère ainsi les composantes du tenseurs de conductivité électrique. On note $\underline{\boldsymbol{j}}$ et $\underline{\boldsymbol{\nabla}}\,\phi$ les vecteurs de flux électrique et de gradient de potentiel, locaux.

– Dans le cas des conditions *UEP* (*Uniform Electric Potential*) on applique sur la surface extérieure $\partial\Omega$ du volume Ω un gradient de potentiel $\underline{\boldsymbol{\nabla}}\,\Phi$ qui correspond à la moyenne des gradients locaux dans le volume :

$$\begin{cases} \phi = \underline{\boldsymbol{G}}\,.\underline{\boldsymbol{x}} & \forall \underline{\boldsymbol{x}} \in \partial\Omega \\ \underline{\boldsymbol{G}} = \dfrac{1}{\Omega}\displaystyle\int_\Omega \nabla\phi d\Omega \end{cases} \tag{VI.34}$$

Le vecteur flux électrique macroscopique est alors obtenu par la moyenne des flux locaux dans tout le volume Ω :

$$\underline{\boldsymbol{J}} = < \underline{\boldsymbol{j}} > \tag{VI.35}$$

$$= \frac{1}{\Omega}\int_\Omega \underline{\boldsymbol{j}}\, d\Omega \tag{VI.36}$$

– Dans le cas des conditions *UEF* (*Uniform Electric Flux*) on applique sur la surface extérieure $\partial\Omega$ du volume Ω un flux $\underline{\boldsymbol{J}}$ qui correspond à la moyenne des flux locaux dans le volume :

$$\begin{cases} \underline{\boldsymbol{j}}\,.\underline{\boldsymbol{n}} = \underline{\boldsymbol{J}}\,.\underline{\boldsymbol{n}} & \forall \underline{\boldsymbol{x}} \in \partial\Omega \\ \underline{\boldsymbol{J}} = \dfrac{1}{\Omega}\displaystyle\int_\Omega \underline{\boldsymbol{j}}\, d\Omega \end{cases} \tag{VI.37}$$

Le vecteur gradient de potentiel électrique macroscopique est alors obtenu par la moyenne des gradients locaux :

$$\underline{\boldsymbol{G}} = < \underline{\boldsymbol{\nabla}}\,\phi > \tag{VI.38}$$

$$= \frac{1}{\Omega}\int_\Omega \underline{\boldsymbol{\nabla}}\,\phi d\Omega \tag{VI.39}$$

– Dans le cas des conditions *périodiques* on applique sur tous les nœuds de la surface extérieure $\partial\Omega$ du volume Ω un potentiel électrique Φ qui s'écrit de la manière suivante :

$$\phi = \underline{\boldsymbol{G}}\,.\underline{\boldsymbol{x}} + \phi' \qquad \forall \underline{\boldsymbol{x}} \in \Omega \tag{VI.40}$$

Avec ϕ' qui est la fluctuation périodique homologue.

Là encore, sur un volume hétérogène Ω, en faisant un calcul pour chaque condition aux limites électriques présentées ici, on peut encadrer la conductivité électrique effective par les conductivités apparentes associées à chaque condition aux limites. Les conductivités apparentes sont égales à la conductivité effective lorsque le volume Ω est assez grand.

VI.4 Homogénéisation périodique

VI.4.1 Généralités - rappel

En homogénéisation périodique, on cherche à déterminer, par exemple *via* le calcul par éléments finis, les propriétés effectives de matériaux hétérogènes présentant un agencement périodique de leurs hétérogénéités. On s'intéresse pour cela à une cellule de base (ou cellule élémentaire) qui permet de reconstituer par translation le long de trois vecteurs, appelés vecteurs de périodicité, le matériau à l'infini. Les propriétés effectives du composite sont alors déterminées par un calcul périodique sur cette cellule.

Le champ de déformation local $\underset{\sim}{\varepsilon}(\underline{\boldsymbol{u}}(\underline{\boldsymbol{x}}))$ se décompose en deux champs, un premier $\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$ qui serait le champ de déformation si le matériau était homogène et un second $\underset{\sim}{\varepsilon}'(\underline{\boldsymbol{x}})$ représentant la fluctuation due à la présence des hétérogénéités et dérivant d'un champ de déplacement périodique que l'on note $\underline{\boldsymbol{u}}'$. Le champ $\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$ caractérise la déformation du réseau alors que le champ fluctuant $\underset{\sim}{\varepsilon}'(\underline{\boldsymbol{x}})$ est de moyenne nulle. Pour résumer, on obtient la décomposition suivante (équations VI.41 et VI.42) :

$$\underline{\boldsymbol{u}}(\underline{\boldsymbol{x}}) = \underset{\sim}{\boldsymbol{E}}\underline{\boldsymbol{x}} + \underline{\boldsymbol{u}}' \tag{VI.41}$$

$$\underset{\sim}{\varepsilon}(\underline{\boldsymbol{x}}) = \underset{\sim}{\boldsymbol{E}} + \underset{\sim}{\varepsilon}'(\underline{\boldsymbol{x}}) \tag{VI.42}$$

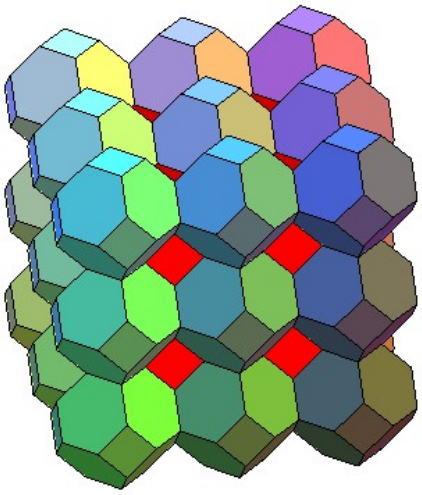
On entend par champ de déplacement périodique $\underline{\boldsymbol{u}}'$ un champ tel que tous les points au bord de la cellule de base, se correspondant par translation le long des vecteurs de périodicité, prennent les mêmes valeurs. On parle de champ de déplacement homologue. On demande que les vecteurs de contrainte en deux points homologues de la cellule de base soient opposés pour permettre l'équilibre de la cellule.

On a étudié le cas de cellules périodiques bidimensionnelles et tridimensionnelles (quasi)isotropes représentant respectivement un matériau fibreux et particulaire. Seul le cas du calcul périodique sur une cellule tridimensionnelle sera abordé dans ce chapitre.

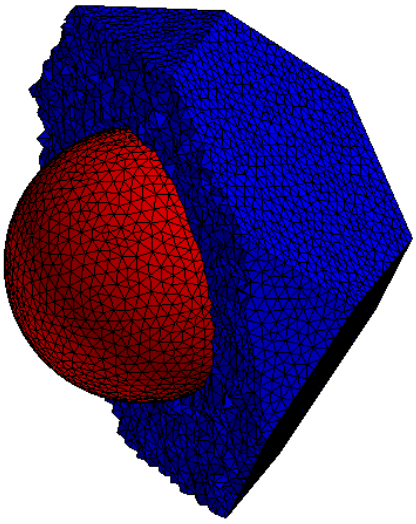
VI.4.2 Description de la cellule

On détermine ici les propriétés effectives d'un matériau à matrice élastomère avec un agencement isotrope périodique des charges de noir de carbone. Pour le calcul périodique on doit définir une cellule élémentaire tridimensionnelle contenant une particule sphérique en son centre. Cette cellule doit conduire à une réponse isotrope, ce qui suggère que son ordre de symétrie soit supérieur à l'ordre du tenseur que l'on cherche à obtenir.
Les tenseurs de conductivité électrique et d'élasticité sont respectivement d'ordre 2 et 4 ; en toute rigueur une cellule d'ordre 5 serait nécessaire. Il n'existe pas de cellule tridimensionnelle d'ordre 5 minimum pouvant paver (sans trou ni chevauchement) l'espace. On choisit néanmoins de sélectionner la cellule tétrakaïdécaédrique avec une particule sphérique en son centre et qui possède une symétrie d'ordre 4.

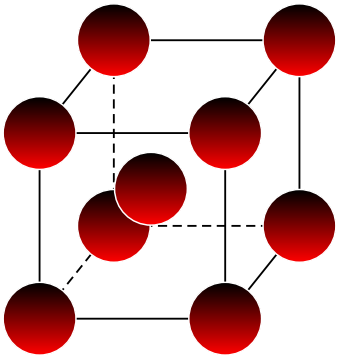
Le tétrakaïdécaèdre (ou octaèdre tronqué) fait parti de la famille des polyèdres semi-réguliers appelé également cellule de *Wigner Seitz* [Weaire, 2008]. Il est consitué de vingt-quatre sommets, trente-six arêtes et sa surface est décrite par huit hexagones et six carrés (figure VI.6).



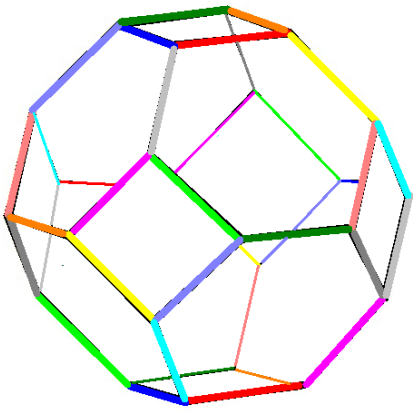
(a) Pavage de l'espace avec des cellules tétrakaïdécaédriques.



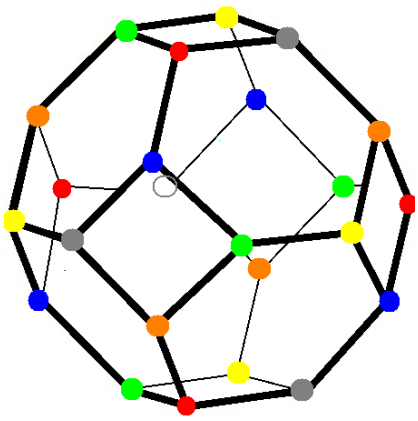
(b) Coupe d'une cellule élémentaire de Wigner Seitz (tétrakaïdécaèdre) avec une particule sphérique en son centre.



(c) Maille élémentaire d'un réseau à structure cubique centrée de renforts.



(d) Groupes d'arêtes homologues.



(e) Groupes de sommets homologues

Fig. VI.6 – Description de la cellule tétrakaïdécaédrique.

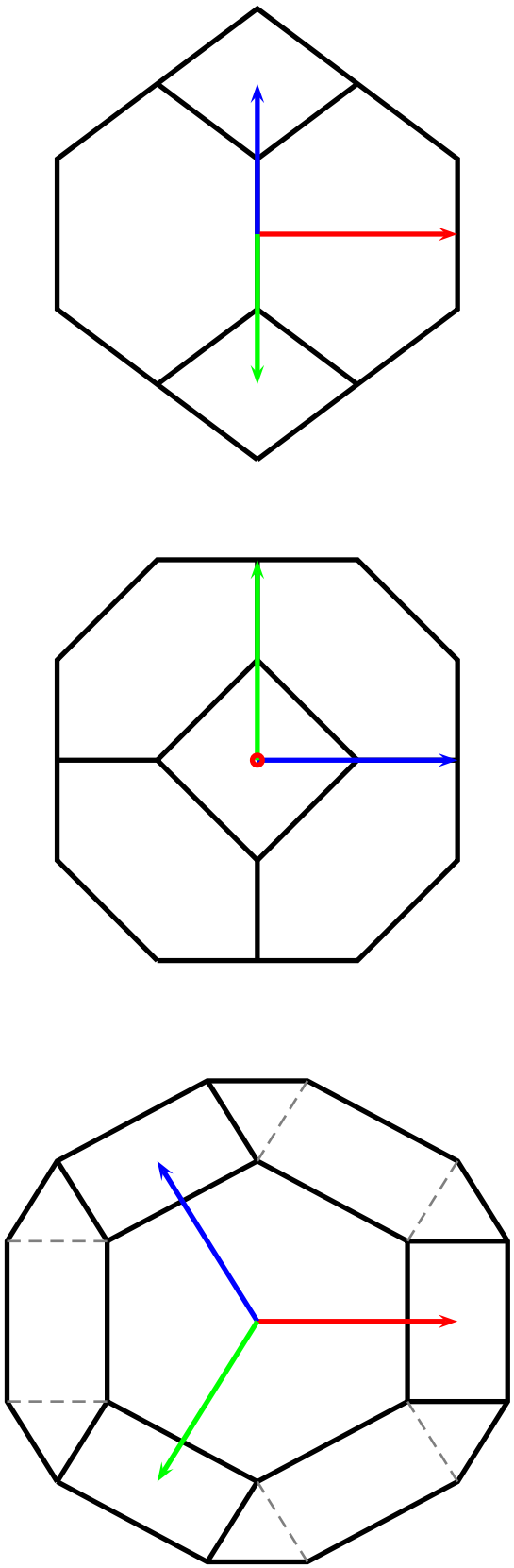


Fig. VI.7 – Différentes vues de la cellule tétrakaïdécaédrique.

L'agencement des particules de noir de carbone obtenu confère au réseau une structure cubique centrée (figure VI.6(c)). Le tétrakaïdécaèdre possède six groupes de quatre sommets homologues et douze groupes de trois arêtes homologues (figures VI.6(d) et VI.6(e)).

Chaque cellule est maillée selon une méthode illustrée sur le schéma VI.8 permettant d'obtenir au final des cellules avec un maillage périodique en surface, nécessaire au calcul.
La surface du tétrakaïdécaèdre avec la particule est d'abord maillée à l'aide du logiciel GMSH[1] avec des éléments triangles linéaires (ou s3d3 dans le language de ZéBuLoN). Ce maillage de l'interface, qui n'a aucune raison *a priori* d'être périodique, est ensuite post-traité de manière à le rendre périodique.

Cette étape de périodisation des faces s'effectue à l'aide d'un « mesher » utilisant les classes de ZéBuLoN. Elle consiste, pour chaque couple de faces, à éliminer une des faces et à projeter la seconde, le couple de faces possède alors le même maillage et est donc périodique (tableau VI.2).
Cette méthode de périodisation des faces suppose qu'on ait le même nombre de nœuds sur chaque arête du volume afin de maîtriser correctement la connexité du maillage. Par cette méthode on assure non seulement l'exactitude de la condition de périodicité entre les nœuds homologues mais également au niveau des éléments, ce qui revient à avoir une connexité identique des éléments de deux faces homologues. Le schéma VI.9 indique en effet deux maillages possédant les mêmes emplacements de nœuds mais des éléments différents et donc des connexités différentes. On verra quelques lignes plus loin que ce point est important dans la conservation de la périodicité lors du passage d'éléments linéaires en éléments quadratiques.

Le maillage surfacique périodique de la cellule est finalement rempli à l'aide de l'outil GHS3D[2] de remplissage dévoppé par l'INRIA et l'ONERA par l'execution d'un programme en z7p (language interprété dans ZéBuLoN). La périodicité de chaque maillage est testée à l'aide d'un programme en language Python qui vérifie la correspondance des nœuds constituants les NSETS homologues définis dans le fichier maillage « .geof » de ZéBuLoN. Les éléments finalement obtenus sont des tétraèdres linéaires (ou c3d4 dans le language de ZeBuLoN).

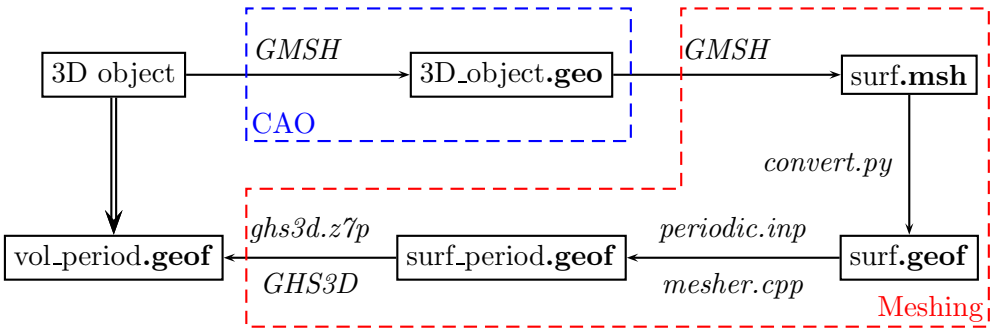


Fig. VI.8 – Principe de maillage périodique de cellules tétrakaïdécaédriques avec une particule au centre.

[1] http ://www.geuz.org/gmsh/
[2] GHS3D/TeTMesh INRIA/Distene.

Soit N_i le i^{eme} nœud de la face `FACE22` :
 	
$N_i = (X_i, Y_i, Z_i)$
 	
on reconstruit son homologue $N_i^+ \in$ `FACE14`
selon le vecteur de translation $\underline{\boldsymbol{V}} = (V_x, V_y, V_z)$
 	
$V_x = vect_period[0]$, $V_y = vect_period[1]$, $V_z = vect_period[2]$
 	
$N_i^+ = (X_i + V_x, Y_i + V_y, Z_i + V_z)$
 	
(...)
	`****mesher`
	`***mesh PERIOD.geof`
	`**open INI.geof`
	`**periodic_duplicate`
	`*elset1 FACE22`
	`*elset2 FACE14`
	`*vect_period 4.0 -4.0 4.0`
	`**periodic_duplicate`
	`*elset1 FACE28`
	`*elset2 FACE26`
	`*vect_period 4.0 4.0 -4.0`
	`(...)`
	`****return`

Tab. VI.2 – Mesher `periodic.inp` qui periodise les faces homogènes d'un maillage surfacique.

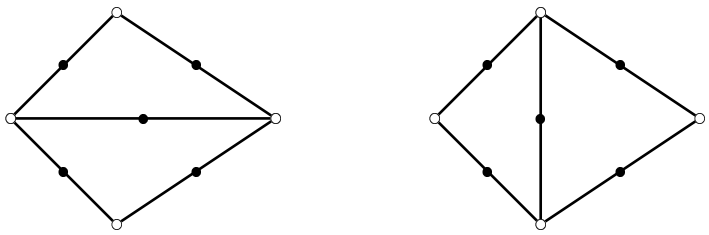


Fig. VI.9 – Exemple de deux éléments avec des positions de nœuds (nœuds clairs) identiques mais des connexités différentes, impact sur la perte de périodicité en passant à des éléments quadratiques (nœuds noirs).

En transformant les éléments linéaires du maillage initial périodisé en éléments quadratiques, on ne risque pas, *a priori*, de perdre la périodicité des faces de la cellule. En effet, Les nœuds nouvellement créés sur les faces de la cellule trouveront leur homologue. Néanmoins la création de ces nouveaux nœuds se fait à une erreur près de positionnement qui peut altérer la précision du calcul périodique. La courbe VI.10 décrit la proportion de nœuds de la surface (ordonnée) possédant une certaine erreur (abscisse) après la transformation des éléments linéaires du maillage en éléments quadratiques ; l'erreur initiale, sur le maillage linéaire étant nulle.

L'erreur calculée est la différence entre la norme du vecteur reliant deux nœuds homologues et la norme du vecteur de périodicité. Les erreurs obtenues sont comprises entre 10^{-5} et 10^{-2}. On décide de corriger le positionnement des nœuds ne satisfaisant pas le critère de l'erreur nulle. Le déplacement des nœuds ne satisfaisant pas les conditions de périodicité étant faible, on ne risque pas de remettre en cause la validité géométrique du maillage en créant, par exemple, des intersections d'éléments.

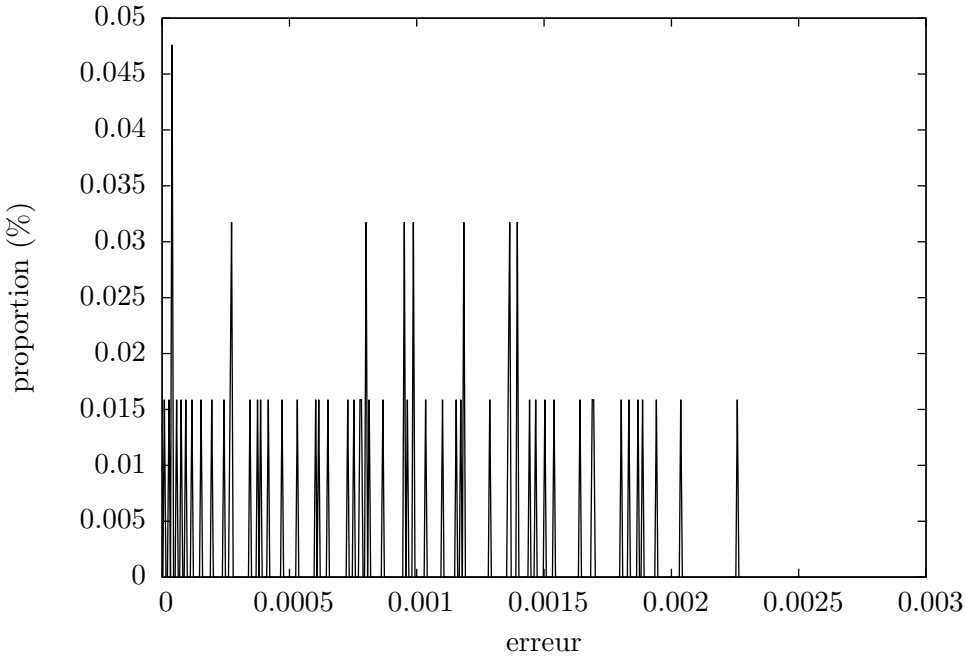


Fig. VI.10 – Courbe d'erreur.

VI.4.3 Propriétés élastiques

Dans le cas général de la structure cubique le tenseur d'élasticité $\underset{\approx}{\boldsymbol{C}}$ reliant le tenseur des déformations macroscopiques $\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$ au tenseur des contraintes macroscopiques $\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}$, s'exprime à partir de trois coefficients indépendants que sont C_{11}, C_{12} et C_{44} dans le repère orthonormé $(\underline{\mathbf{1}}, \underline{\mathbf{2}}, \underline{\mathbf{3}})$ ou $(\underline{\boldsymbol{x}}, \underline{\boldsymbol{y}}, \underline{\boldsymbol{z}})$(équation VI.43).

$$\left\{\begin{array}{c}\Sigma_{11}\\ \Sigma_{22}\\ \Sigma_{33}\\ \Sigma_{12}\\ \Sigma_{23}\\ \Sigma_{31}\end{array}\right\} = \left[\begin{array}{cccccc} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}\end{array}\right] \left\{\begin{array}{c}E_{11}\\ E_{22}\\ E_{33}\\ 2E_{12}\\ 2E_{23}\\ 2E_{31}\end{array}\right\}$$

Les coefficients sont déterminés en faisant deux calculs périodiques qui se différencient par le choix des composantes non nulles du tenseur des déformations macroscopiques $\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$ à imposer sur la cellule. Le premier calcul permet de récupérer les valeurs de C_{11} et C_{12} en faisant un essai d'extension en imposant la composante E_{11} du tenseur des déformations homogénéisé dans l'expression de $\underline{\boldsymbol{u}}$. Le second calcul permet de déterminer le coefficient C_{44} par un essai de cisaillement simple en imposant la composante E_{12} du tenseur des déformations.

On définit le coefficient d'anisotropie à partir des composantes du tenseur d'élasticité (équation VI.43).

$$\alpha = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{VI.43}$$

Ce coefficient vaut 1 dans le cas des matériaux isotropes. On souhaite dans un premier temps calculer le coefficient d'anisotropie pour la cellule tétrakaïdécaédrique en fonction de la fraction volumique de noir de carbone et du contraste mécanique entre phases E_{NC}/E_M

(figure VI.11). On effectue un calcul élastique isotrope dans le cas de comportements peu compressible ($\nu_M = 0.49$) et quasi-incompressible ($\nu_M = 0.49983$) de la matrice élastomère. On atteint une anisotropie asymptotique au-delà d'un constraste de 100 en moyenne. De plus, l'anisotropie est amplifiée avec la fraction volumique de la particule dans la cellule. On atteint jusqu'à 22% d'anisotropie pour de fortes fractions volumiques. Le matériau tend à être moins anisotrope quand la matrice devient incompressible.

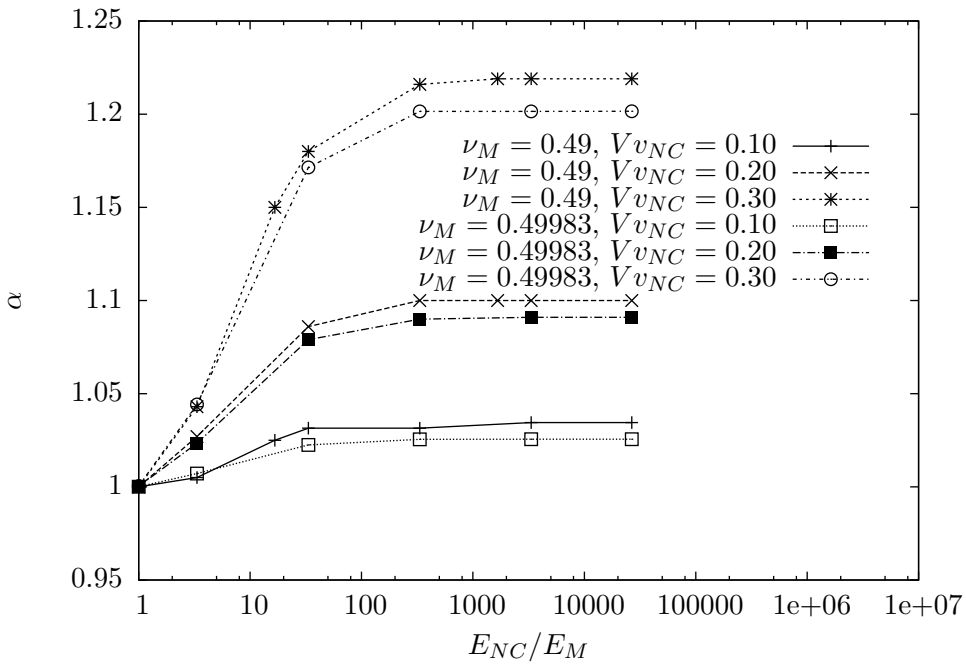


Fig. VI.11 – Evolution du coefficient d'anisotropie en fonction du contraste mécanique (E_{NC}/E_M) et de la fraction volumique de charge pour deux compressibilités de la matrice ($\nu_M = 0.49$ et $\nu_M = 0.49983$).

Par le calcul périodique, on souhaite estimer les modules d'élasticité effectifs du matériau G_{eff}, K_{eff} et E_{eff}. Les modules de compressibilité et de cisaillement s'expriment en fonction des composantes du tenseur d'élasticité (équation VI.44). En raison de l'anisotropie de la cellule, on définit deux modules de cisaillement G^+_{eff} et G^-_{eff} (équation VI.44).

$$G^+_{eff} = C_{44}, \quad G^-_{eff} = (C_{12} - C_{11})/2, \quad K_{eff} = (2C_{12} + C_{11})/3 \tag{VI.44}$$

On choisit de définir deux modules E^+_{eff} et E^-_{eff} (équation VI.45) qui coïncident lorsque le coefficient d'anisotropie α vaut 1.

$$E^+_{eff} = \frac{9K_{eff}G^+_{eff}}{3K_{eff} + G^+_{eff}}, \quad E^-_{eff} = \frac{9K_{eff}G^-_{eff}}{3K_{eff} + G^-_{eff}} \tag{VI.45}$$

Les propriétés mécaniques de chacune des phases sont définies dans le tableau VI.1.
On souhaite également déterminer la réponse du composite pour différentes formulations éléments finis et dans le cas d'un comportement peu compressible de la matrice élastomère ($\nu_M = 0.49$). On cherche à mettre en évidence les phénomènes de blocage des éléments du maillage constituant la matrice élastomère qui tend à rigidifier le système {matrice + parti-

cule}.

Les éléments finis utilisés sont définis dans le tableau VI.3. La notation $P1 + P1$ caractérise les éléments bulles qui correspondent à des éléments dont on a enrichi la cinématique [Taylor, 2000] permettant d'intégrer séparément les parties déviatorique et sphérique du tenseur des contraintes. L'intégration séparée de la partie sphérique fournit une mesure de la pression au sein de l'élement que l'on va considérer constante et calculée en un nœud supplémentaire situé au centre de ce même élément. Le terme « bulle » fait référence au fait que la fonction de forme associée à l'enrichissement cinématique prend une valeur nulle au bord de l'élément. Les indices i et j dans la notation $Pi + Pj$ des éléments à cinématique enrichie indique le degré d'interpolation des champs de déplacement et de pression.

ν_M	Formulations éléments finis
0.49983	$P1$, $P2$, $(P1 + P1)$
0.49	$P1$, $P2$

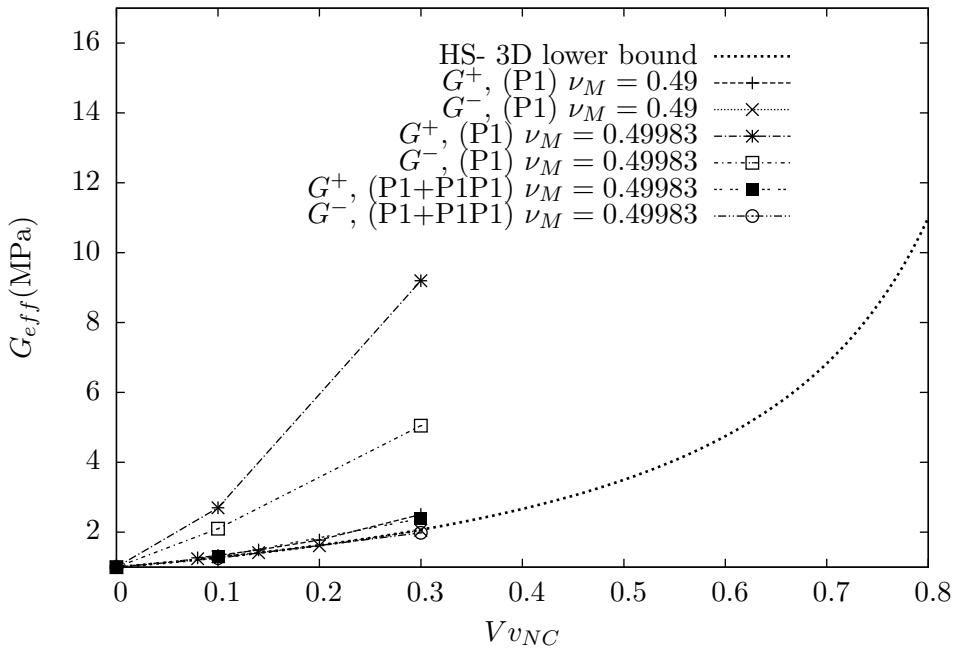
Tab. VI.3 – Eléments finis utilisés sur la cellule tétratakaïdécaédrique en calcul périodique pour deux coefficients de Poisson de la matrice élastomère.

On trace pour chaque type d'élément utilisé, l'évolution des différents modules d'élasticité en fonction de la fraction volumique de noir de carbone et ce, pour les deux comportements considérés pour la matrice élastomère. Ces résultats sont systématiquement situés par rapport aux bornes de Reuss et d'Hashin-Shtrikman 3D inférieure (figures VI.12(a), VI.12(b), VI.13(b), VI.13(a) et VI.14(a)).

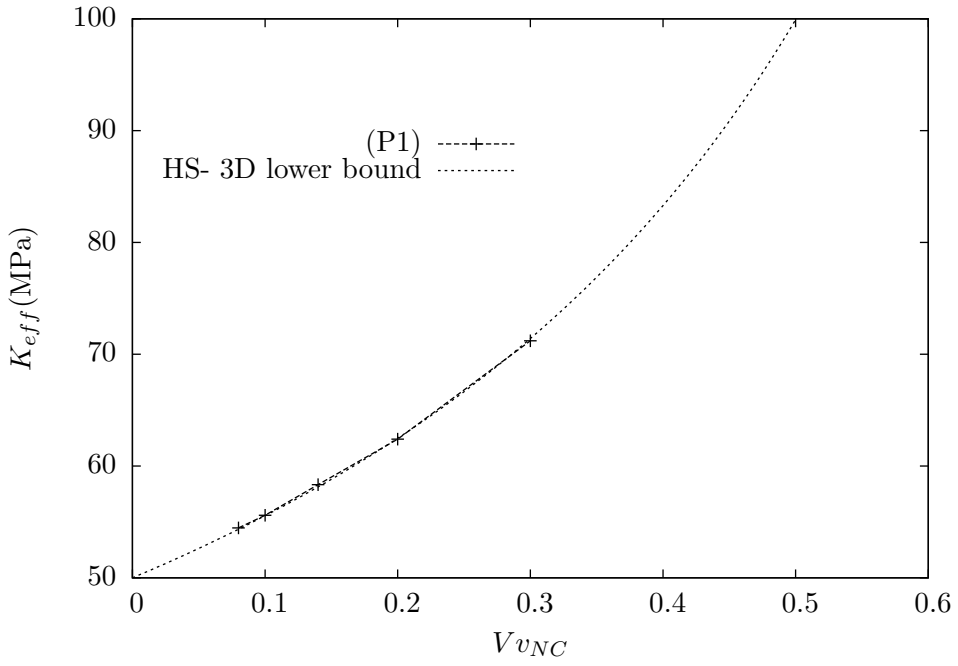
Dans le cas d'un comportement quasi-incompressible ($\nu_M = 0.49983$), on remarque que, dû au phénomène de verrouillage des éléments du maillage constituant la matrice, seuls les éléments quadratiques ou de type bulle conviennent. Pour les deux types de comportement de la matrice élastomère, la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure est un bon estimateur du module de cisaillement effectif inférieur G^-_{eff}.

On décrit également l'évolution de l'amplification moyenne et maximale des déformations dans la matrice en fonction de la fraction volumique de charges et dans le cas d'un essai de cisaillement simple dans la direction 12 (figure VI.14(b)). Les amplifications moyenne et maximale sont respectivement le rapport de la déformation moyenne $< \varepsilon_{12} >_M$ ou maximale dans la matrice sur la déformation moyenne totale qui est celle que l'on impose ($\varepsilon_{12} = 0.5$). L'amplification moyenne augmente quasi-linéairement avec la fraction volumique alors que l'amplification maximale, augmente plus fortement pour des fractions volumiques élevées ($Vv_{NC} > 30\%$). La déformation maximale est localisée entre les seconds voisins du réseau, qui se situent dans l'axe perpendiculaire aux faces carrées du tétrakaidécaèdre. La figure VI.16(a) présente cette localisation dans le plan ($\underline{\boldsymbol{z}}$,$\underline{\boldsymbol{y}}$).

En tracant également la pression maximale ($P_{max} = 1/3tr(\sigma)_{max}$) dans la matrice en fonction de la fraction volumique de charges (figure VI.15(a)) on met en évidence les phénomènes de confinement d'élastomère, localisé principalement entre les premiers voisins (situés dans l'axe perpendiculaire aux faces hexagonales de la cellule) (figure VI.16(b)), caractérisé par des pressions élevées, entre charges pour des distance inter-charges très proches et donc des fractions volumiques élevées ($Vv_{NC} > 30\%$).
Pour une déformation macroscopique donnée, le confinement de la matrice à certains endroits s'accompagne d'une amplification maximale plus forte dans d'autres zones.

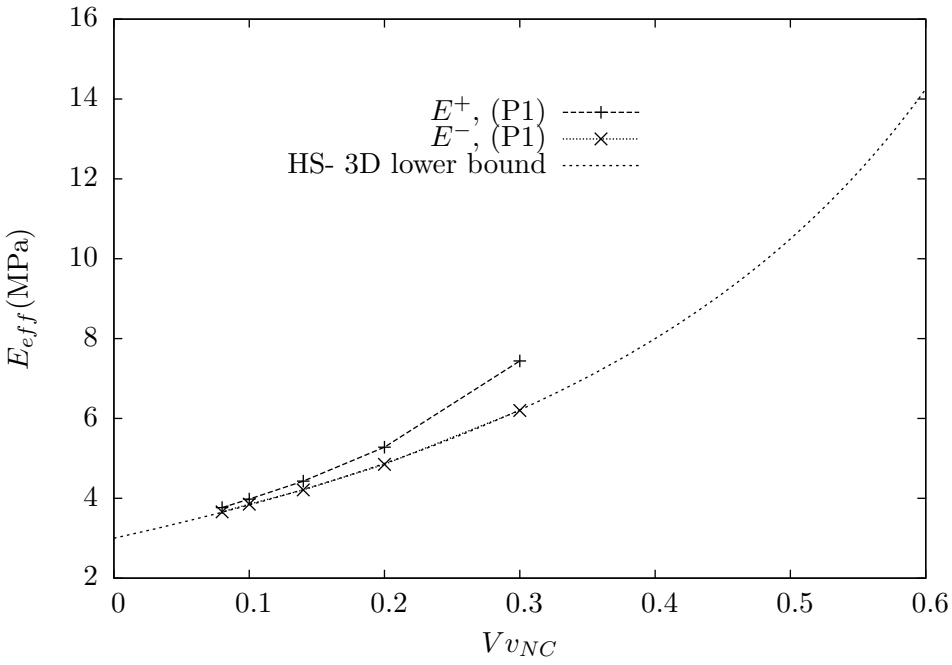


(a) Module de cisaillement.

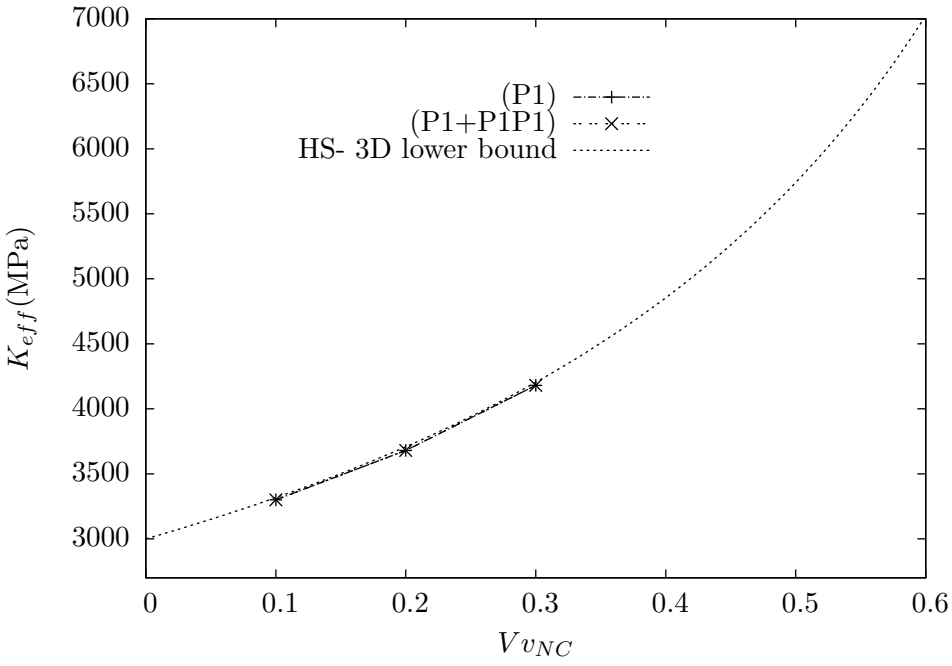


(b) Module de compressibilité dans le cas $\nu_M = 0.49$.

Fig. VI.12 – Résultats de calculs périodiques sur cellules tétrakaïdécaédriques contenant une particule sphérique - Evolution des modules d'élasticité en fonction de la fraction volumique de charges de noir de carbone.

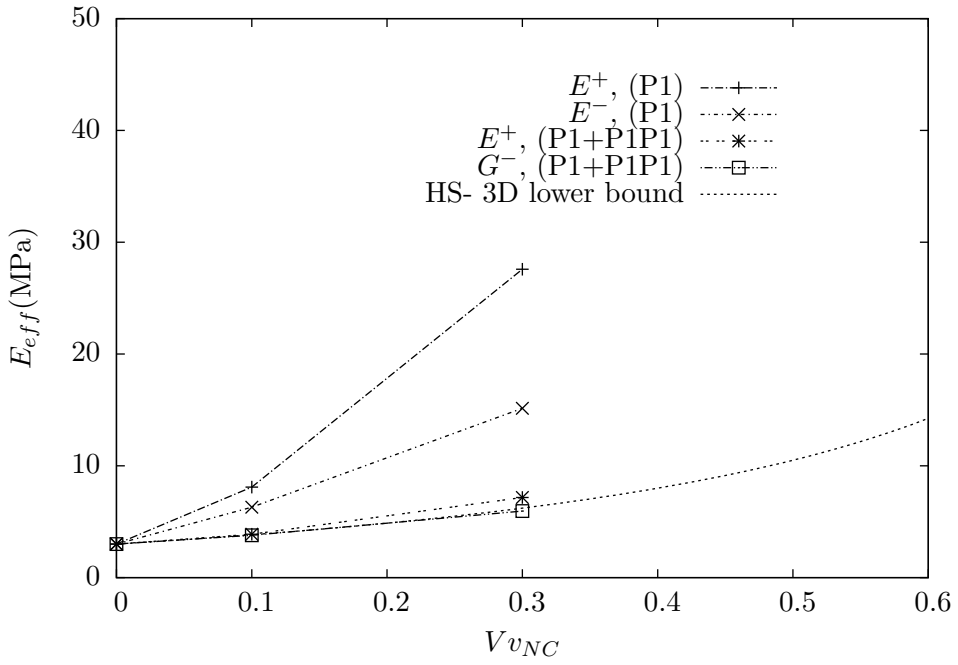


(a) Module d'Young pour un coefficient de Poisson $\nu_M = 0.49$.

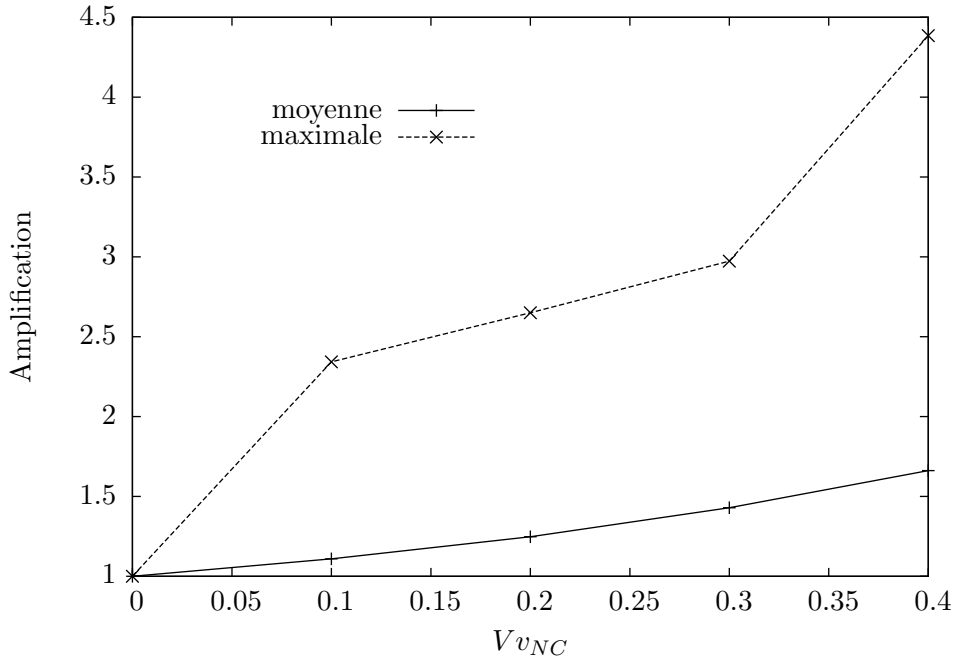


(b) Module de compressibilité pour un coefficient de Poisson $\nu_M = 0.49983$.

Fig. VI.13 – Résultats de calculs périodiques sur cellules tétrakaïdécaédriques contenant une particule sphérique - Evolution des modules d'élasticité en fonction de la fraction volumique de charges de noir de carbone.

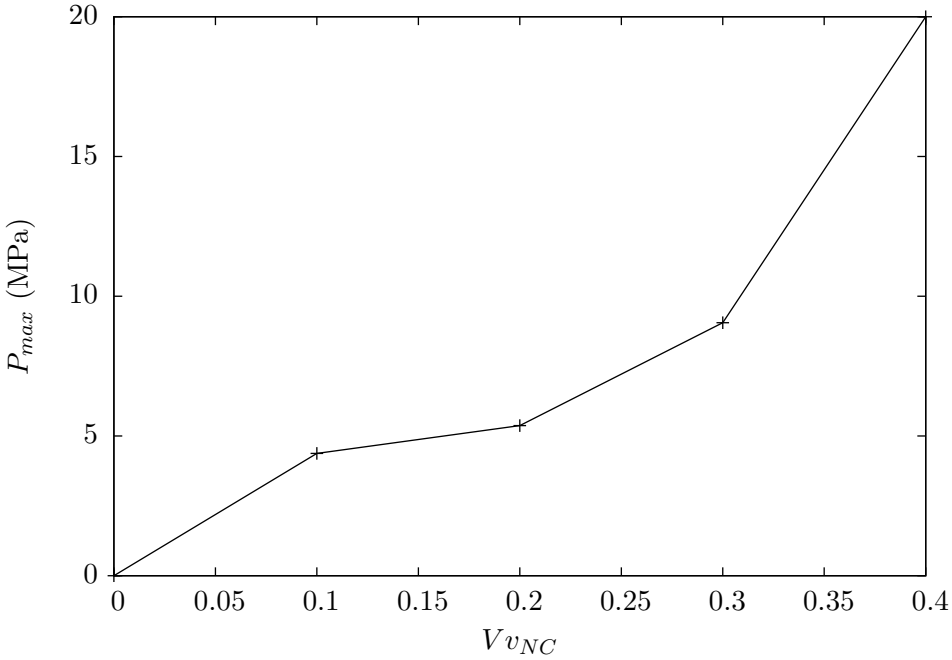


(a) Module d'Young pour un coefficient de Poisson $\nu_M = 0.49983$.

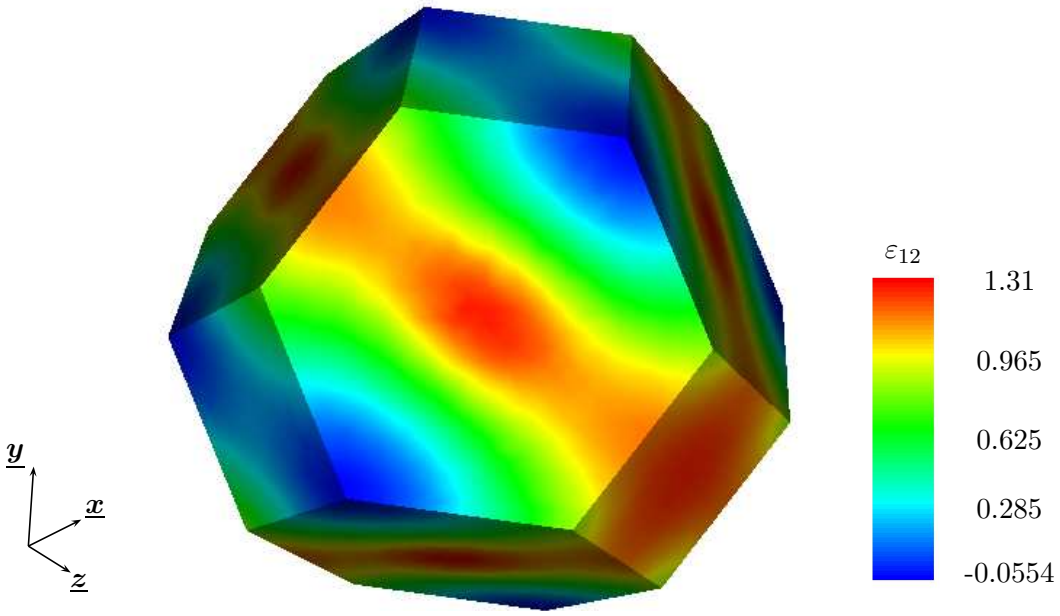


(b) Amplification des déformations moyenne ($< (\varepsilon_{12})_M > / < \varepsilon_{12} >$) et maximale ($(\varepsilon_{12})_{M-max} / < \varepsilon_{12} >$) dans la matrice élastomère - calcul de cisaillement simple ($\varepsilon_{12} = 0.5$).

Fig. VI.14 – Résultats de calculs périodiques sur cellules tétrakaïdécaédriques contenant une particule sphérique.

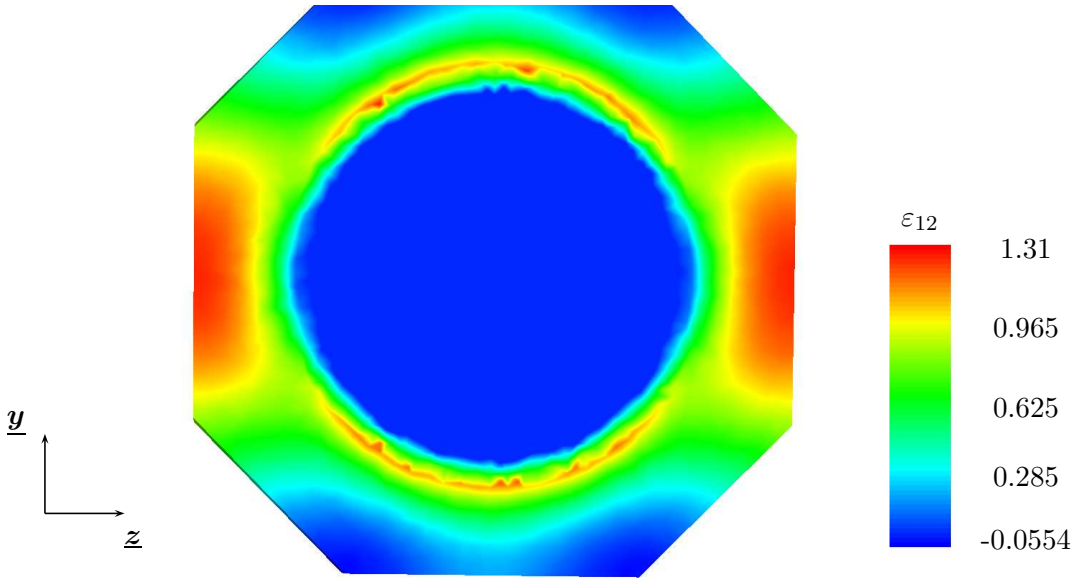


(a) Pression maximale dans la matrice élastomère.

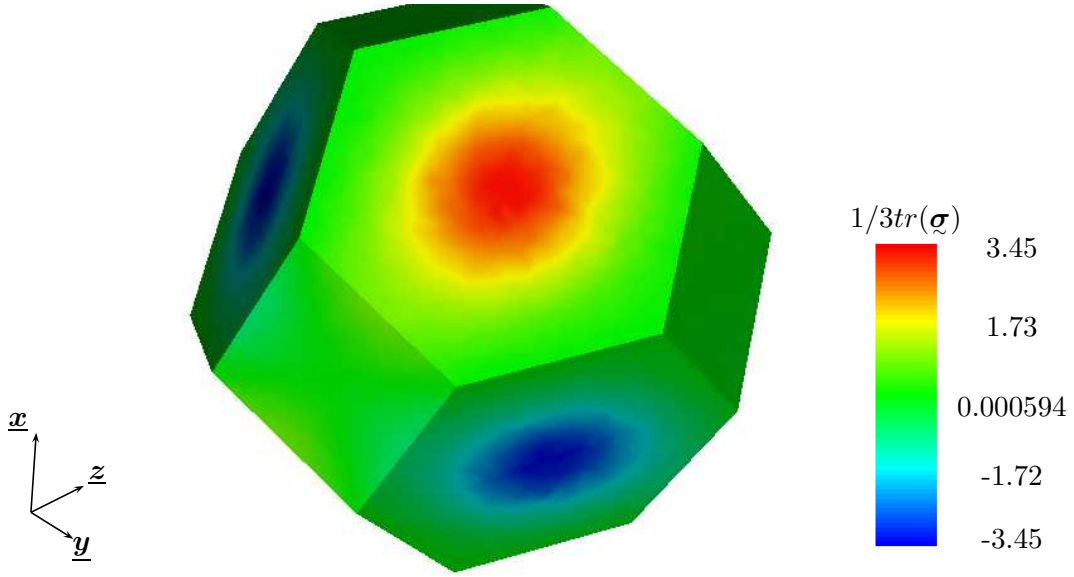


(b) Champ de défomation ε_{12} - cellule tétrakaidécaédrique.

Fig. VI.15 – Résultats de calculs périodiques sur cellules tétrakaïdécaédriques contenant une particule sphérique - calcul de cisaillement simple ($\varepsilon_{12} = 0.5$).



(a) Champ de défomation ε_{12} dans le plan ($\underline{z}$, $\underline{y}$) de côte $x = x_{max}/2$ (le plan ($\underline{z}$, $\underline{y}$) découpant la cellule en son centre).



(b) Pression.

Fig. VI.16 – Cartes d'isovaleurs des calculs périodiques sur cellule tétrakaidécaédrique avec inclusion sphérique - calcul de cisaillement simple ($\varepsilon_{12} = 0.5$).

VI.4.4 Propriétés électriques

Dans le cas de la symétrie cubique, le tenseur de conductivité est diagonal et s'exprime à partir d'une composante que l'on nomme Λ_{elec} (équation VI.46). L'anisotropie de la cellule n'affecte pas l'isotropie du tenseur dans la mesure où l'ordre du tenseur de conductivité (2) est inférieur à l'ordre de symétrie de la cellule (4).

$$\left\{ \begin{array}{c} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{array} \right\} = \left[\begin{array}{ccc} \Lambda_{elec} & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_{elec} & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_{elec} \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{c} \nabla\Phi_1 \\ \nabla\Phi_2 \\ \nabla\Phi_3 \end{array} \right\} \tag{VI.46}$$

La condition de périodicité sur les nœuds porte sur le potentiel électrique Φ :

$$\phi = \underline{\boldsymbol{G}}.\underline{\boldsymbol{x}} + \phi^{'} \tag{VI.47}$$

Avec $\phi^{'}$ qui est la fluctuation périodique et $\underline{\boldsymbol{G}}$ le vecteur gradient du potentiel électrique homogénéisé :

$$< \nabla\phi >= \frac{1}{V}\int \nabla\phi dV = \underline{\boldsymbol{G}} \tag{VI.48}$$

On trace l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de noir de carbone dans la cellule tétrakaïdécaédrique contenant une particule sphérique (figure VI.17). La borne inférieure d'Hashin Shtrikman estime correctement la conductivité électrique d'un matériau possésant un réseau cubique centré de ses renforts.

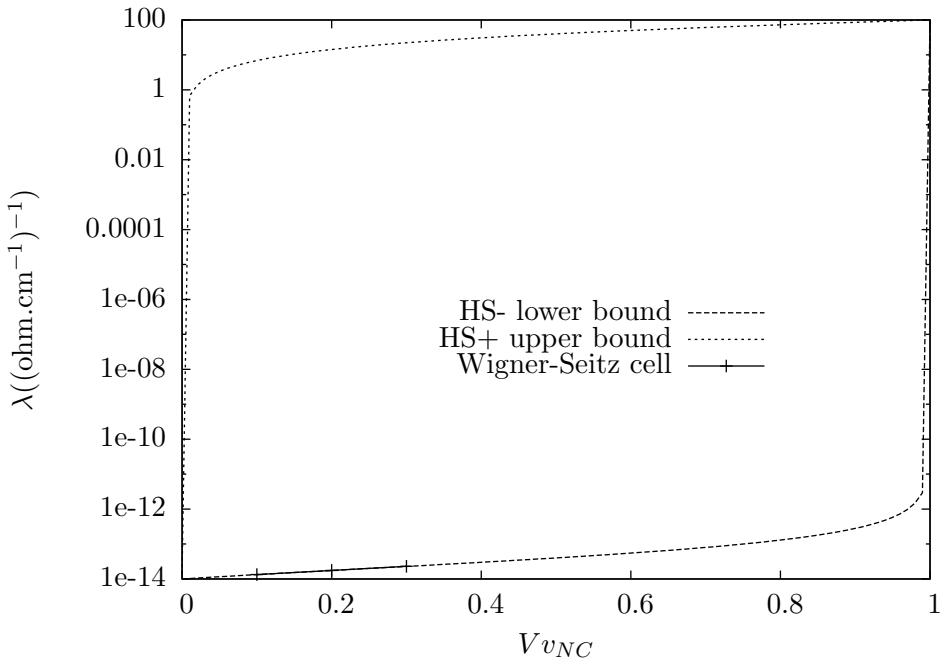


Fig. VI.17 – Conductivité électrique.

VI.5 Facteur d'amplification

VI.5.1 Formule de Christensen

a) Définition

Dans la continuité des bornes et des estimations présentées au début de ce chapitre, on propose ici de travailler sur une estimation mettant en évidence l'amplification du module d'Young de la matrice élastomère par l'ajout de charges de noir de carbone *via* les données géométriques telles que la proximité des charges et de la fraction volumique. Le facteur d'amplification noté FA caractérise le rapport entre le module d'Young effectif d'un mélange (E_{eff}) et le module d'Young de l'élastomère constituant la matrice E_M. Une estimation du FA a été proposée par Christensen ([Christensen, 1979]) en s'appuyant sur un composite constitué d'un matériau mou placé entre deux plans infiniment rigides et en généralisant le résultat à deux sphères de rayon R distantes de d, la distance d correspondant à la distance entre les plans tangents des sphères.

$$FA = \frac{E_{eff}}{E_M} \tag{VI.49}$$

$$FA_{Christensen} = 1 + 2\frac{R}{d} \tag{VI.50}$$

Le facteur d'amplification de Christensen tend vers l'infini pour des ratio d/R tendant vers la valeur nulle, ce qui correspond à des charges extrêmement proches dans la microstructure. Ce facteur tend également vers un pour des ratio tendant vers l'infini ce qui correspond à une microstructure sans charges et donc à un module d'Young effectif égal au module de la matrice.

b) Calculs

On cherche à exprimer l'amplification du module d'Young effectif à partir de la distance inter-charges d dans le cas de la cellule tridimensionnelle tétrakaïdécaédrique. La distance inter-charges correspond à la distance entre une charge et ses premiers voisins. On identifie cette distance d_{1er} sur la figure VI.18 comme étant la distance entre la charge au centre et ses premiers voisins qui sont les charges situées autour et qui sont ici au nombre de quatre. La distance entre les seconds voisins d_{2nd} est également définie sur la figure VI.18 qui correspond à la distance entre deux premiers voisins de la charge centrale. L'axe des premiers voisins de la structure cubique centrée correspond dans la cellule tétrakaidécaèdrique à l'axe normal aux faces hexagonales de la cellule (faces dessinées en rouges sur la figure VI.19).

On veut obtenir l'évolution du facteur d'amplification en fonction de la distance inter-charges *via* le rapport d/R dans l'expression VI.50. On doit pour cela, associer à chaque fraction volumique étudiée, un rapport d/R. On exprime donc la fraction volumique de noir de carbone au sein de la cellule tétrakaïdécaédrique en fonction de d/R en cherchant à relier la distance caractéristique du tétrakaidécaèdre a en fonction de d et de R :

$$\begin{aligned} Vv_{NC-3D} &= \frac{Vv_{sphere}}{Vv_{tetrakaidecaedre}} \\ &= \frac{(4/3\pi)R^3}{8\sqrt{(2)}a^3} \end{aligned} \tag{VI.51}$$

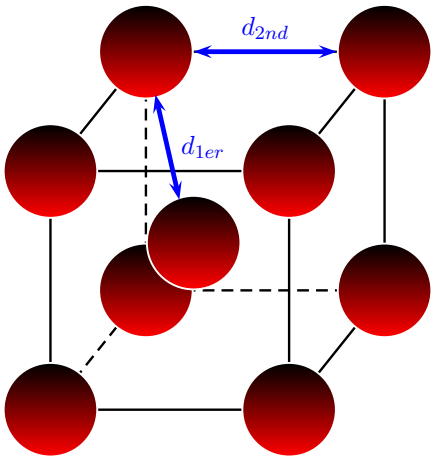


Fig. VI.18 – Mise en évidence des premiers et seconds voisins au sein d'une structure cubique centrée.

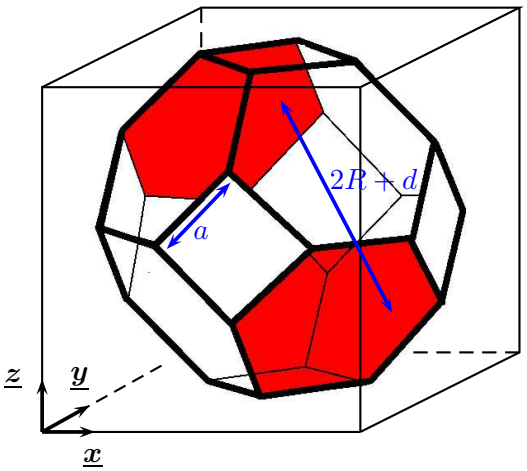


Fig. VI.19 – Mise en évidence de la longueur caractéristique a de la cellule tétrakaidécaédrique et de la distance séparant les faces hexagonales (axes des premiers voisins) qui est égale à $2R + d$.

On obtient, par un calcul non détaillé ici, la relation suivante :

$$Vv_{NC-3D} = \sqrt{3}\pi(\frac{1}{2+\frac{d}{R}})^3 \tag{VI.52}$$

En tracant l'évolution de la fraction volumique en fonction du rapport d/R (figure VI.20), on retrouve la fraction volumique de compacité pour un rapport d/R nul, dans le cas d'un agencement en réseau cubique centré de sphères, qui est de 68%.

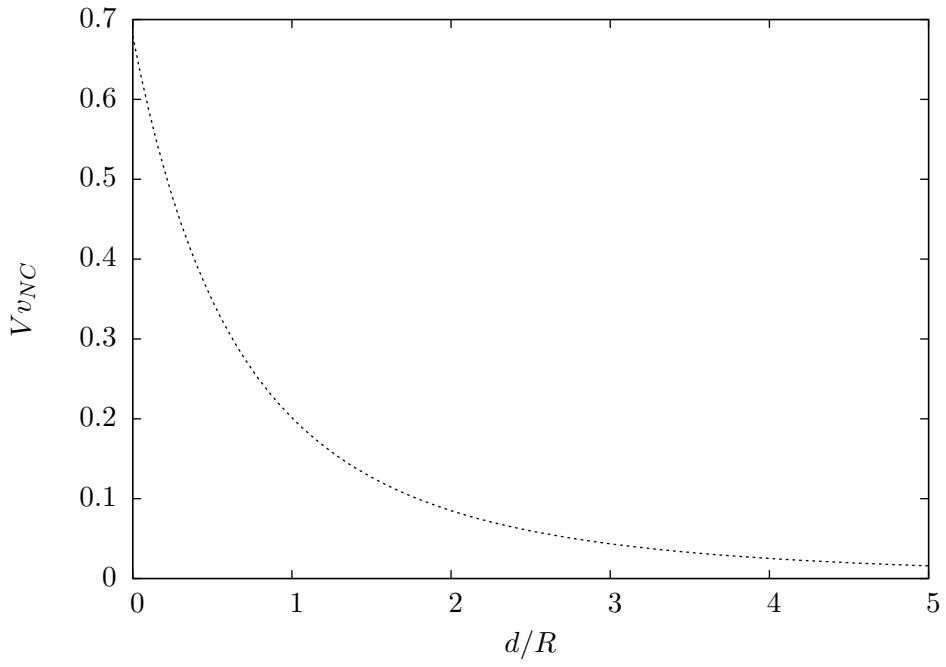


Fig. VI.20 – Evolution de la fraction volumique en fonction du rapport d/R dans le cas d'un réseau de sphères selon une symétrie cubique centrée.

Après ces calculs préliminaires, on peut tracer l'évolution du facteur d'amplification FA, *via* le rapport du module d'Young effectif E_{eff} sur le module d'Young de la matrice E_M, en fonction du rapport d/R pour chaque cellule étudiée correspondant à chacune à une fraction volumique (figure VI.21). Plus précisément, on obtient deux courbes d'amplification caractéristiques des deux modules d'Young obtenus (E^+_{eff} et E^-_{eff}). On trace également la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure 3D fonction de d/R, qui est équivalente, à la valeur du module d'Young E^-_{eff}. On compare ces résultats au facteur d'amplification analytique obtenu par Christensen (équation VI.50).

L'amplification décrite par Christensen est systématiquement supérieure et tend plus lentement vers la valeur asymptotique unité que pour une microstructure avec une structure cubique centrée de ses renforts. La formule de Christensen décrit l'amplification entre deux plans. Il est naturel que l'amplification entre deux plans soit plus importante qu'entre deux sphères. La borne d'Hashin Shtrikman inférieure 3D atteint une amplification maximum de 6.5 lorsque les charges sont extrêmement proches, lorsque d/R tend vers la valeur nulle.

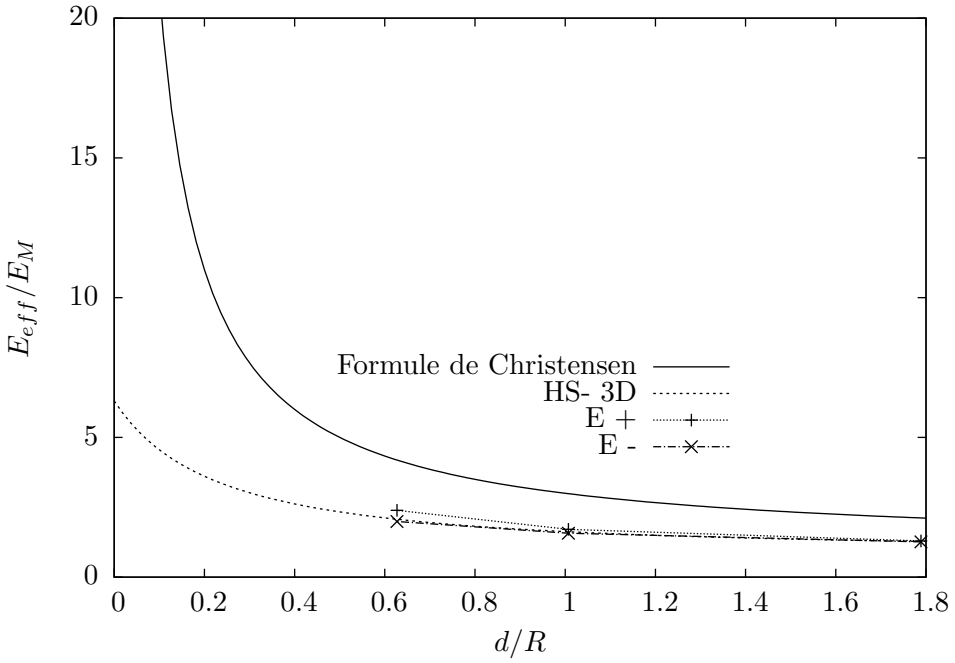


Fig. VI.21 – Evolution du facteur d'amplification avec la distance inter-charges d/R.

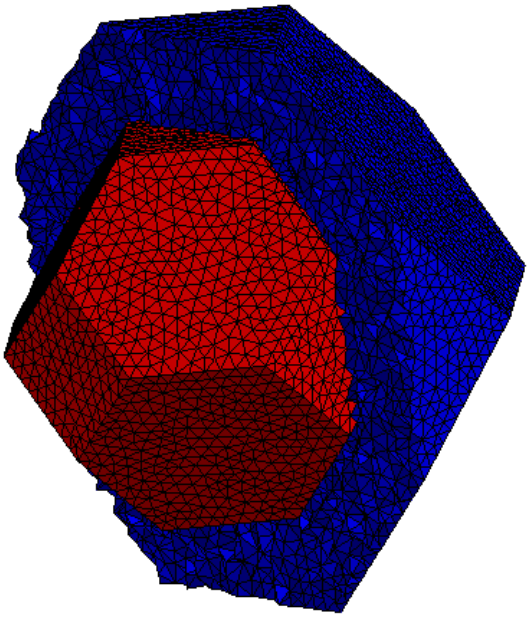
VI.5.2 Motif morphologique

On étudie dans ce paragraphe l'influence de la forme de la particule et de la prise en compte de la gomme occluse sur les modules élastiques et sur le facteur d'amplification.

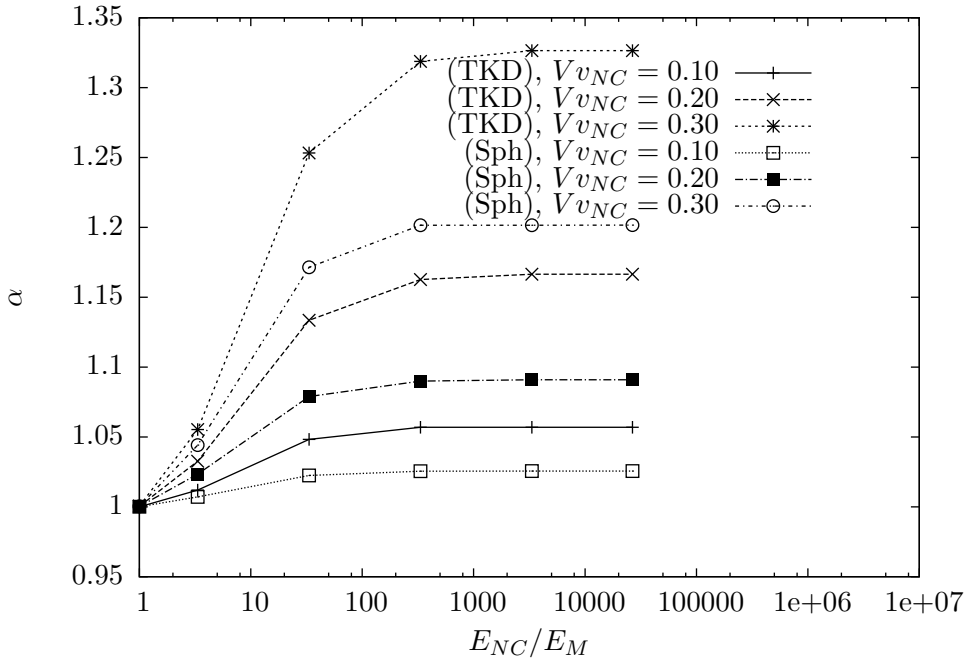
a) Comparaison particule sphérique/tétrakaïdécaédrique

On travaille ici sur une cellule tétrakaïdécaédrique avec une particule de même forme en son centre (figure VI.22(a)). On parle de tétrakaïdécaèdres concentriques. Le choix précédent d'une particule sphérique est une assez bonne approximation vis-à-vis des observations microscopiques (chapitre III). Il est cependant intéressant de voir les effets de la forme de la particule dans la cellule tétrakaïdécaédrique sur la réponse élastique locale et globale du matériau composite. Le processus de maillage et de périodisation reste identique, le maillage final étant constitué d'éléments bulles mais les éléments quadratiques peuvent également être utilisés.

Dans un premier temps, on calcule le coefficient d'anisotropie de la cellule en fonction de la fraction volumique de charge et du contraste mécanique entre phases (E_{NC}/E_M). On effectue un calcul élastique isotrope avec un comportement quasi-incompressible pour la matrice ($\nu_M = 0.49983$). On compare les résultats à ceux obtenus dans le cas d'une particule sphérique (figure VI.22(b)), pour plus de clarté sur les courbes qui suivent, on différencie la cellule avec une particule sphérique de celle avec une particule tétrakaïdécaédrique par les mots (Sph) et (TKD) respectivement. La cellule contenant une particule tétrakaïdécaédrique donne lieu à un comportement élastique plus anisotrope, avec une augmentation de l'anisotropie de 15% pour de fortes fractions volumiques, que celle possédant une particule sphérique.



(a) Coupe d'une cellule tétrakaïdécaédrique avec particule tétrakaïdécaédrique



(b) Evolution du coefficient d'anisotropie α avec la fraction volumique de noir de carbone et le contraste mécanique entre phases (E_{NC}/E_M) pour deux formes d'inclusion : sphérique (Sph) et tétrakaidécaédrique (TKD).

Fig. VI.22 – Calculs périodiques sur cellules tétrakaïdécaédrique contenant une particule tétrakaïdécaédrique.

On trace l'évolution des modules élastiques G_{eff}, K_{eff}, E^+_{eff} et E^-_{eff} obtenus en fonction de la fraction volumique de Noir de Carbone (TKD) qui sont comparés à ceux obtenus dans le cas de la particule sphérique (Sph) (figures a), VI.24(a) et VI.24(b)). On obtient le même comportement en terme de module de compressibilité ainsi que les modules minimum d'Young et de cisaillement.

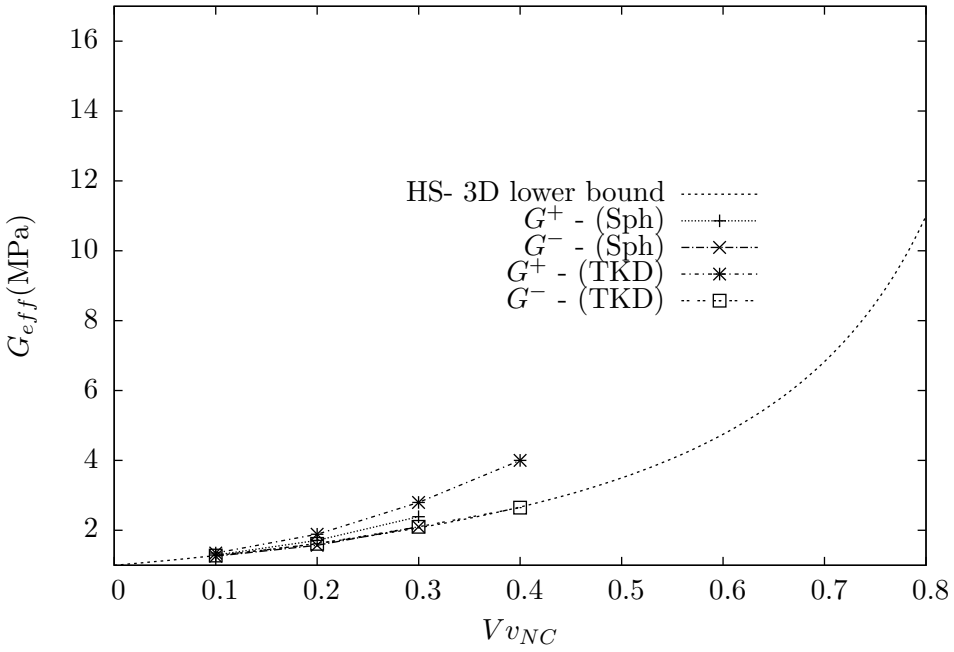
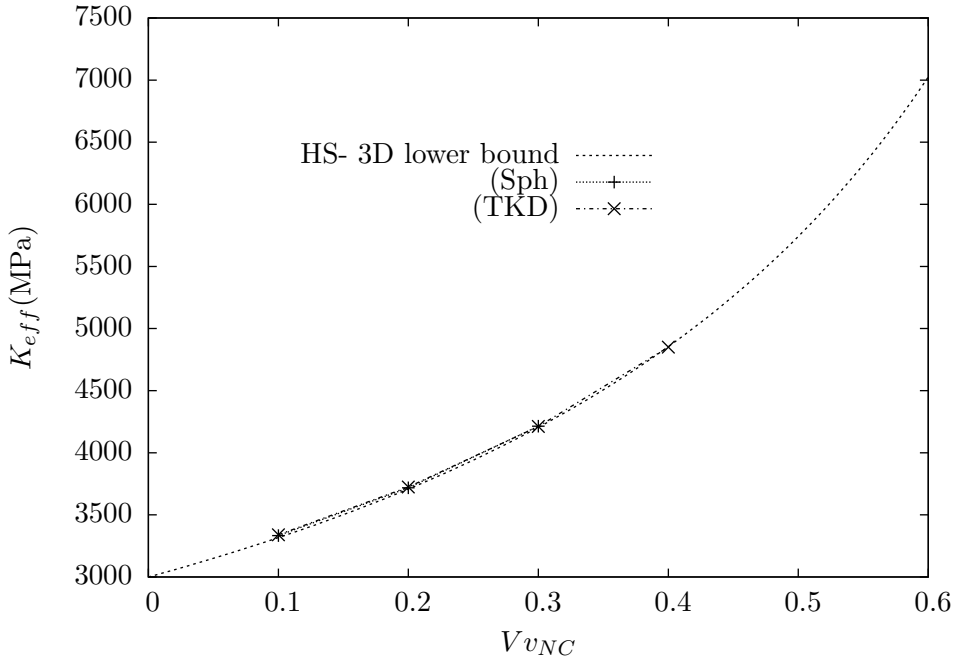


Fig. VI.23 – Résultats de calculs périodiques sur cellules tétrakaïdécaédriques contenant une particule tétrakaïdécaédrique pour un comportement quasi-incompressible ($\nu = 0.49983$) de la matrice - Evolution du module de cisaillement en fonction de la fraction volumique de noir de carbone.

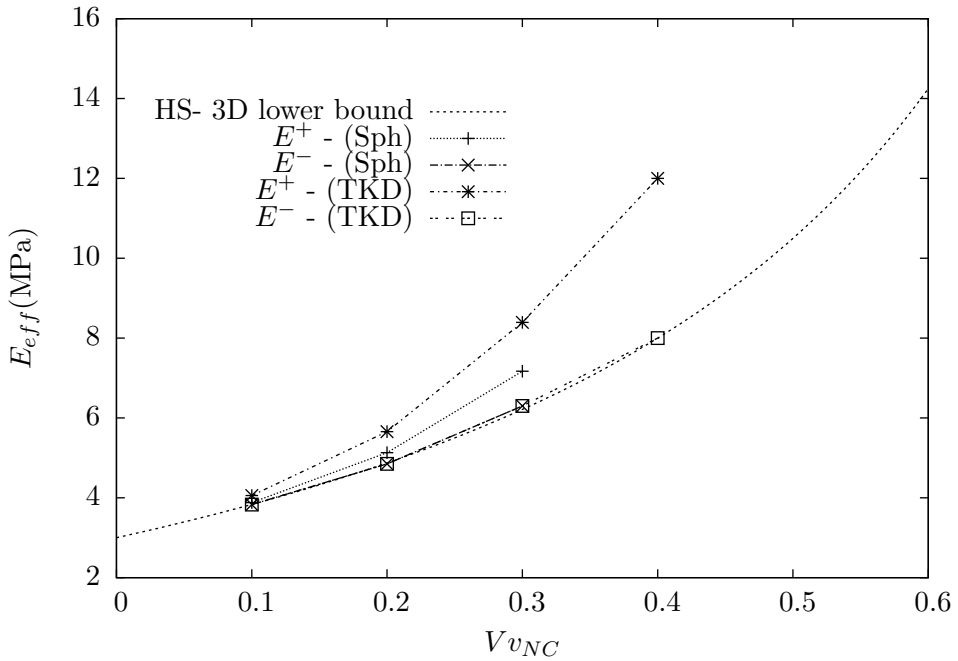
On trace également l'évolution des amplifications moyenne et maximale des déformations dans la matrice, pour un essai de cisaillement simple ($\varepsilon_{12} = 0.5$), en fonction de la fraction volumique de charges en la comparant à celle obtenue pour le tétrakaidécaèdre avec inclusion sphérique (figure VI.25(a)). L'amplification moyenne reste identique à celle obtenue dans le cas d'une particule tétrakaidécaédrique dans la mesure où la fraction volumique reste la même quelle que soit la forme de la particule. Par contre, on atteint localement une amplification maximale supérieure à celle obtenue pour la particule sphérique.

La pression maximale dans la matrice est, quant à elle, systématiquement supérieure dans le cas d'un agencement de particules tétrakaidécaédriques. Cela s'explique par le fait que le confinement de l'élastomère est tout naturellement plus intense entre deux plans qu'entre deux sphères. Néanmoins pour des taux de charges élevés, la pression maximale entre deux particules sphériques s'assimile à la pression maximale entre deux plans hexagonaux de particules tétrakaidécaédriques.

Là encore, la cellule complète devant se déformer de 50% macroscopiquement, l'augmentation du confinement de l'élastomère associé à la particule tétrakaidécaédrique s'accompagne localement, à des endroits différents de la matrice, d'amplification maximale grandissante.

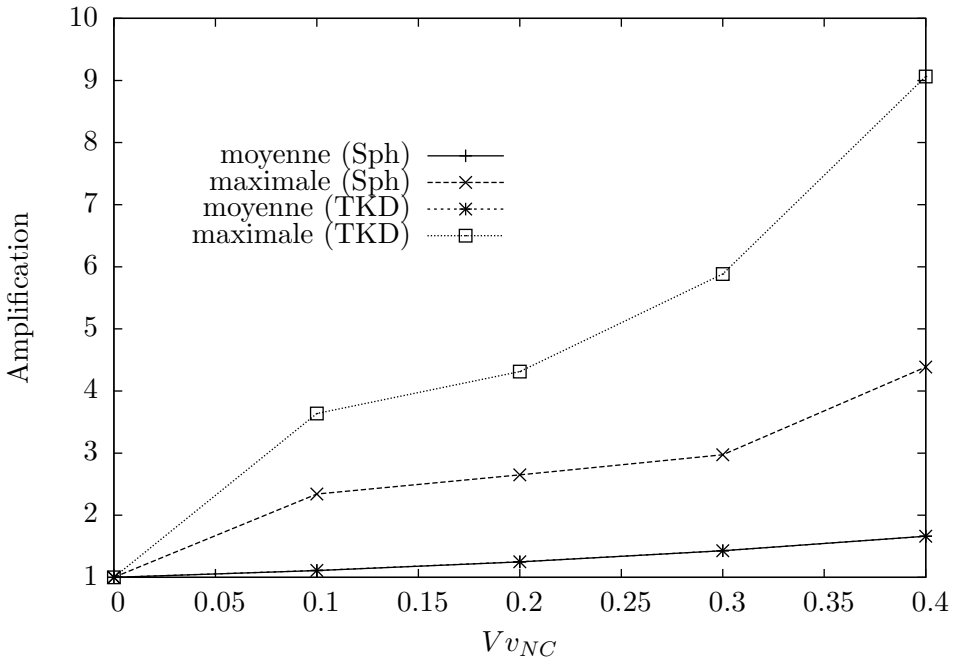


(a) Evolution du module de compressibilité en fonction de la fraction volumique de noir de carbone.

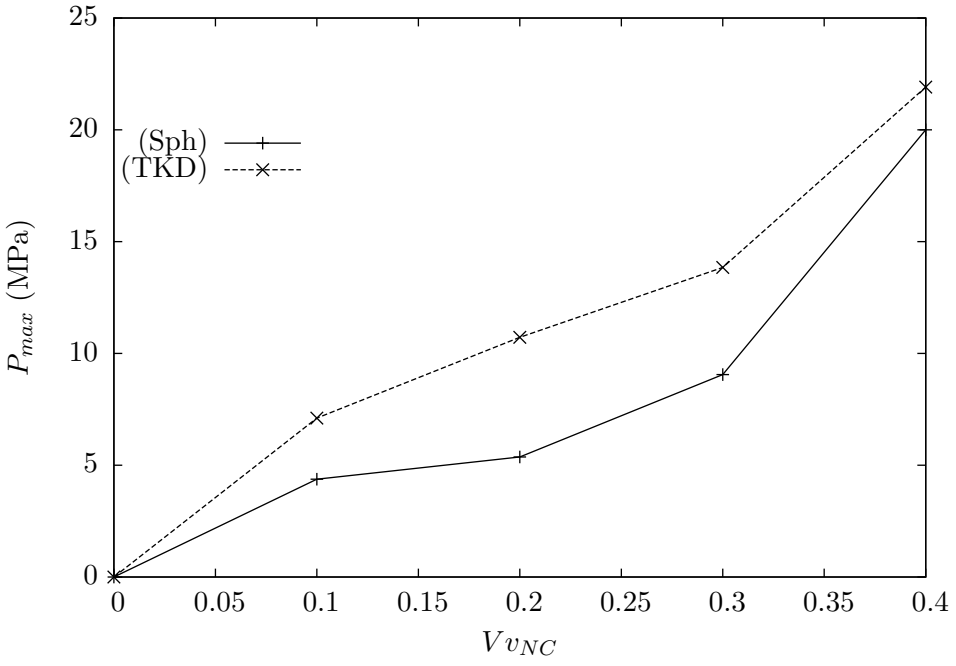


(b) Evolution du module d'Young en fonction de la fraction volumique de noir de carbone.

Fig. VI.24 – Résultats de calculs périodiques sur cellules tétrakaïdécaédriques contenant une particule tétrakaïdécaédrique pour un comportement quasi-incompressible ($\nu = 0.49983$) de la matrice.



(a) Amplification des déformations moyenne ($< (\varepsilon_{12})_M > / < \varepsilon_{12} >$) et maximale ($(\varepsilon_{12})_{M-max} / < \varepsilon_{12} >$).



(b) Pression.

Fig. VI.25 – Résultats de calculs périodiques sur cellules tétrakaïdécaédriques. Calcul de cisaillement simple ($\varepsilon_{12} = 0.5$). Comparaison particule sphérique (I) /tétrakaïdécaédrique (II).

On étudie à présent l'évolution du facteur d'amplification FA, *via* le rapport du module d'Young effectif E_{eff} sur le module d'Young de la matrice E_M, en fonction du rapport d/R. On compare les résultats obtenus par le calcul périodique sur les cellules tétrakaïdécaédriques avec une particule sphérique et tétrakaïdécaédrique.

On trace l'évolution de la fraction volumique de noir de carbone en fonction de la distance inter-charges d (figure VI.26). On remarque que l'on retrouve la fraction volumique de compacité de 100% dans le cas de la cellule tétrakaïdécaédrique contenant une particule tétrakaïdécaédrique pour une distance inter-charges nulle.

On définit un rayon équivalent R_{eq} dans le cas de la particule tétrakaïdécaédrique afin de comparer le module d'Young effectif obtenu par la formule de Christensen. Ce rayon équivalent est la moyenne des rayons de la sphère inscrite et de la sphère cirsconscrite.

Le rayon de la sphère inscrite R_{insc} est égal à la moitié de la distance séparant deux plans hexagonaux d'une même paire homologue de la particule, ce rayon est de $\sqrt{\frac{3}{2}}a_i$ avec a_i la longueur des arêtes de la particule tétrakaïdécaédrique.
Le rayon de la sphère circonscrite R_{circ} est calculé à partir de l'équation d'une sphère $R_{circ}^2 = x^2 + y^2 + z^2$ centrée en O et des coordonnées de l'un des sommets S de la particule tétrakaïdécaédrique appartenant donc à la sphère circonscrite.

On obtient finalement, pour chaque fraction volumique de charge, le rayon équivalent R_{eq} (équation VI.54) ainsi que la distance inter-charges d_{eq} et la fraction volumique de charge équivalente Vv_{eq} (tableau VI.4). Le calcul de Vv_{eq} permet de vérifier qu'on ne s'éloigne pas trop de la fraction volumique initiale.

$$R_{eq} = \frac{R_{insc} + R_{circ}}{2} \tag{VI.53}$$

$$= \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}a_i + \sqrt{x_S^2 + y_S^2 + z_S^2}}{2} \tag{VI.54}$$

Vv_{NC}	a_i	R_{insc}	R_{circ}	R_{eq}	d_{eq}	Vv_{eq}
0.10	1.3128	1.6078	2.0757	1.8417	3.2448	0.0977
0.20	1.654	2.0258	2.6153	2.3205	2.2871	0.2043
0.30	1.8934	2.3190	2.9940	2.6565	1.6152	0.3065
0.40	2.0840	2.5524	3.2951	2.9237	1.0808	0.4087

Tab. VI.4 – Résultats du calcul du rayon équivalent R_{eq} pour la particule tétrakaïdécaédrique pour différentes fractions volumiques

Sur la courbe de la figure VI.27 décrivant l'évolution du facteur d'amplification en fonction du rapport d/R, ce dernier est un rapport équivalent pour le tétrakaïdécaèdre contenant une particule tétrakaïdécaédrique (tableau VI.4) que l'on calcule à partir du rayon équivalent R_{eq} avec la relation $2R_{eq} + d = \sqrt{6}a$. On note une amplification du module d'Young légèrement supérieure dans le cas de la particule tétrakaïdécaédrique.

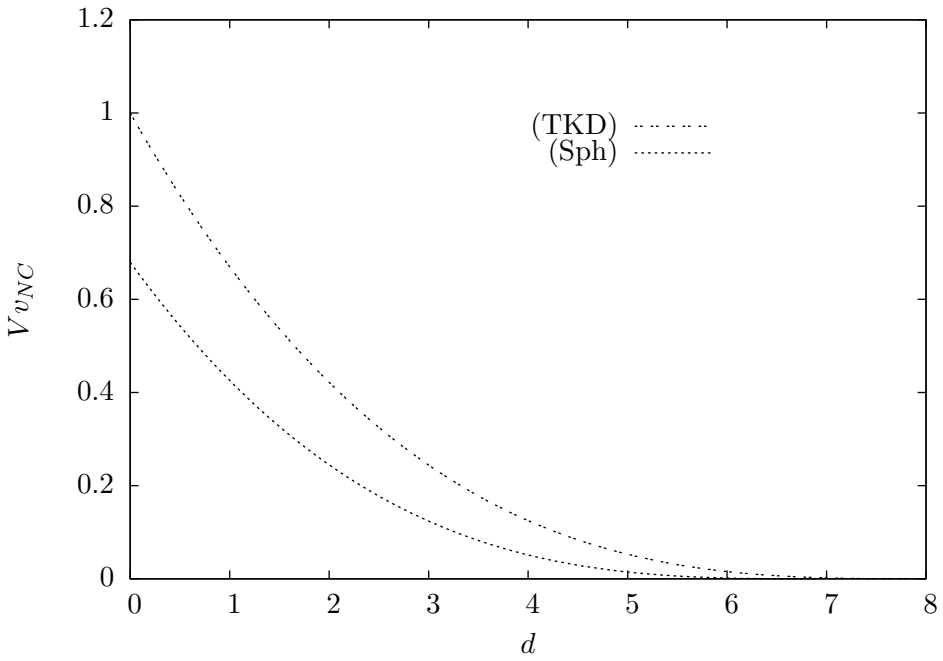


Fig. VI.26 – Evolution de la fraction volumique de noir de carbone en fonction de la distance inter-charges.

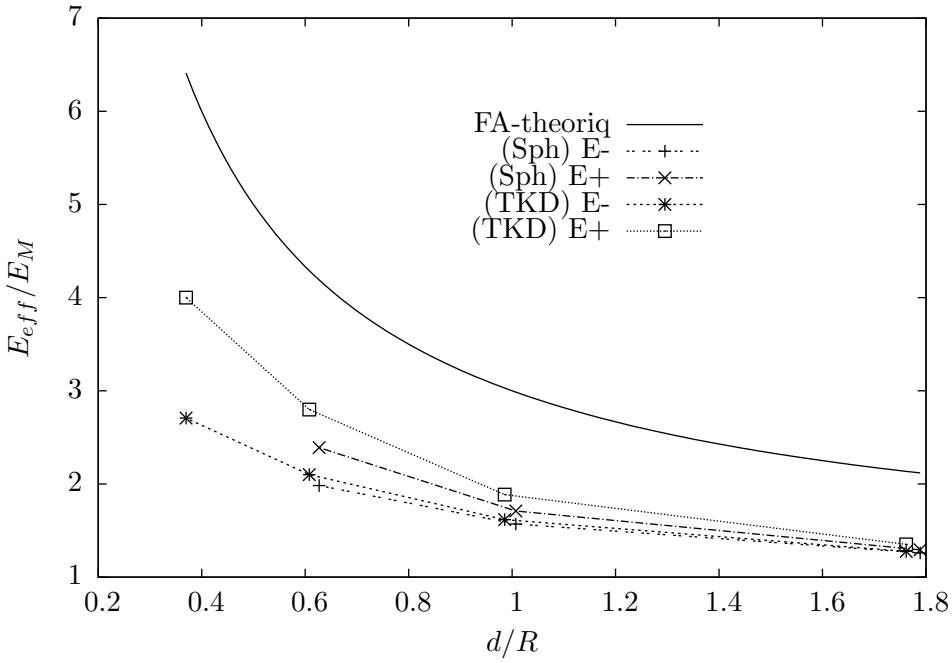


Fig. VI.27 – Evolution du module d'Young normalisé (E_{eff}/E_M) en fonction du rapport d/R.

b) Prise en compte de la gomme occluse

On propose à présent de modifier la cellule élémentaire en considérant toujours une cellule tétrakaïdécaèdrique avec une sphère en son centre représentant cette fois-ci un agrégat de noir de carbone. Cet agrégat est modélisé par une sphère creuse dont l'espace libre est occupé par de l'élastomère occlus. Cette gomme « occluse » possède les mêmes propriétés que la gomme inter-charges mais va voir ses déformations diminuées à cause du noir de carbone l'entourant rigidifiant alors le composite. Cette partie de l'élastomère intervient peu dans la déformation macroscopique du système. On étudie la réponse élastique de cellules tétrakaïdécaédriques à fraction volumique constante de charge tout en augmentant la quantité de gomme occluse, pour diminuer la distance inter-charges.

On travaille sur des cellules tétrakaïdécaédriques de côté de longueur a (figure VI.28(b)). Les cellules ont une fraction volumique de noir de carbone de 20% et se différencient par le rapport de la moitié de la distance inter-charges d sur la longueur du côté du tétrakaïdécaèdre a (tableau VI.5 et figure VI.28(b)). Pour chaque cellule, on calcule également la fraction volumique de gomme occluse Vv_{GO} et de l'ensemble gomme occluse et noir de carbone Vv_{GO+NC}.

$d/2a$	0.05	0.10	0.25	0.40
Vv_{GO+NC}	0.60	0.53	0.34	0.21
Vv_{GO}	0.40	0.33	0.14	0.01

Tab. VI.5 – Caractéristiques géométriques des cellules tétrakaïdécaédriques avec gomme occluse - rapports $d/2a$ et fractions volumique de l'ensemble gomme occluse + noir de carbone (Vv_{NC+GO})

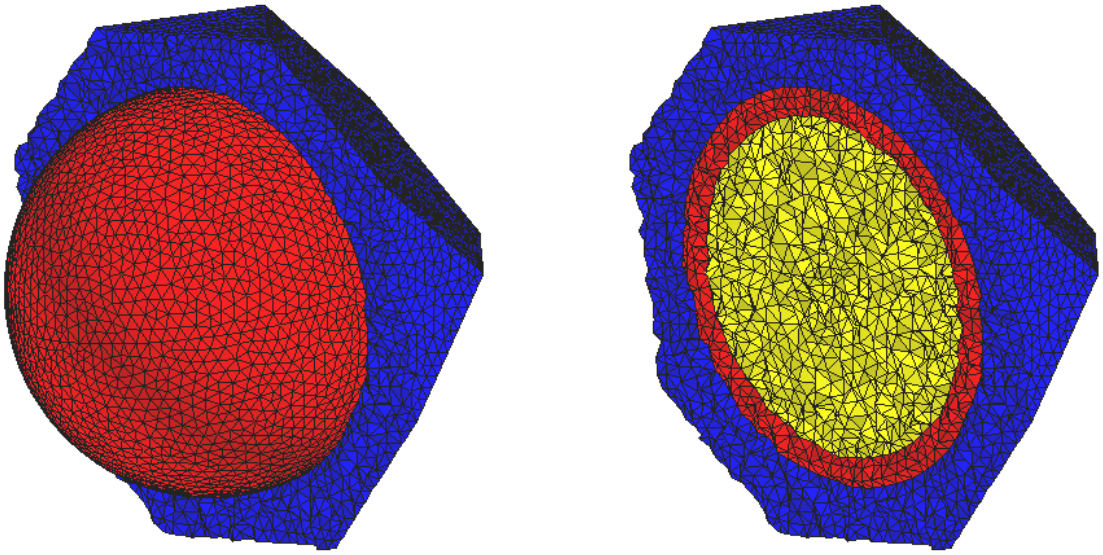
On trace l'évolution de l'amplification du module d'Young effectif (E_{eff}/E_M) en fonction du rapport $d/2a$ dans le cas de l'inclusion chargée à 20% avec de la gomme occluse (GO) (figure VI.29). On trace également, sur la même courbe, le facteur d'amplification de Christensen en fonction de $d/2a$ à partir de l'expression de la fraction volumique de noir de carbone dans la cellule tétrakaïdécaédrique (équations VI.55 et VI.56). On trace, en complément, la valeur obtenue dans le cas d'une cellule chargée à 20% avec une inclusion sphérique.

Pour de grands rapports $d/2a$ on tend, tout naturellement, vers la valeur obtenue dans le cas de la cellule chargée à 20% avec une inclusion sphérique. On remarque que l'expression de l'amplification de Christensen sur-estime les effets de gomme occluse dans la microstructure avec ce modèle périodique simple. Néanmoins l'introduction de gomme occluse permet de se rapprocher davantage de cette amplification analytique.

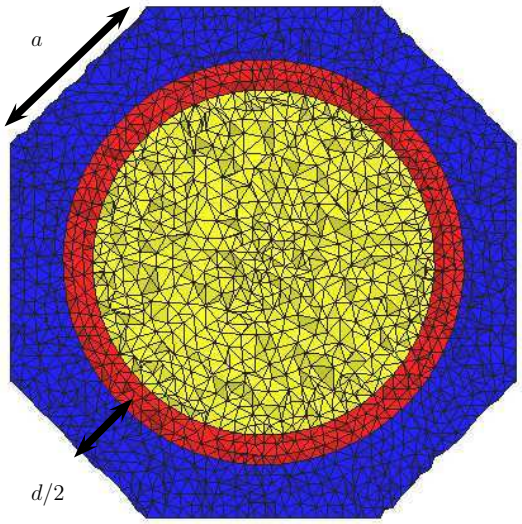
$$2R_{sup} + d = a\sqrt{6} \quad , \quad \frac{R_{sup}}{d} = \frac{1}{2}(\frac{a\sqrt{6}}{d} - 1) \tag{VI.55}$$

$$FA = \frac{a\sqrt{6}}{d} \tag{VI.56}$$

On décide à partir de la courbe décrivant l'évolution des modules de cisaillement avec le rapport $d/2a$ (figure VI.30) d'estimer le pourcentage de gomme occluse dans les mélanges étudiés à partir des données expérimentales (chapitre II). On met en évidence le rapport $d/2a$ pour lequel la courbe correspondant au motif avec gomme occluse intersecte la valeur expérimentale. Ce rapport $d/2a$ correspondant à une fraction volumique précise de gomme occluse.



(a) Coupe de la cellule avec inclusion sphérique et gomme occluse.



(b) Données géométriques.

Fig. VI.28 – Cellule tétrakaïdécaédrique chargée à 20% avec introduction de gomme occluse tel que $d/2a = 0.10$.

Un encadrement des fractions volumiques de gomme occluse obtenues pour les quatre mélanges chargés à 20% sont répertoriées dans le tableau VI.6. On compare les fractions volumiques obtenues à la valeur estimée par la formule de Médalia VI.57 [Medalia, 1971]. Cette formule estime la fraction volumique apparente Vv_{GO+NC} de charges en fonction de la fraction volumique réelle Vv_{NC} et à partir des mesures d'adsorption de DBP (Di(n)-diButyl Phtalate)). Avec la valeur de mesure de DBP fournie par Michelin, on obtient ici une fraction volumique de gomme occluse de 28.89%.

$$Vv_{GO+NC} = Vv_{NC}\frac{(1+0.0214DBP)}{1.46} \times 0.5 \tag{VI.57}$$

séries	A	B	C	E
Vv_{GO}	$19.82 - 34.07$	$16.65 - 28.55$	$8.325 - 16.21$	$16.10 - 25.94$

Tab. VI.6 – Estimation de la fraction volumique de gomme occluse dans un mélange chargé à 20% de noir de carbone pour chacune des séries étudiées A, B, C et E.

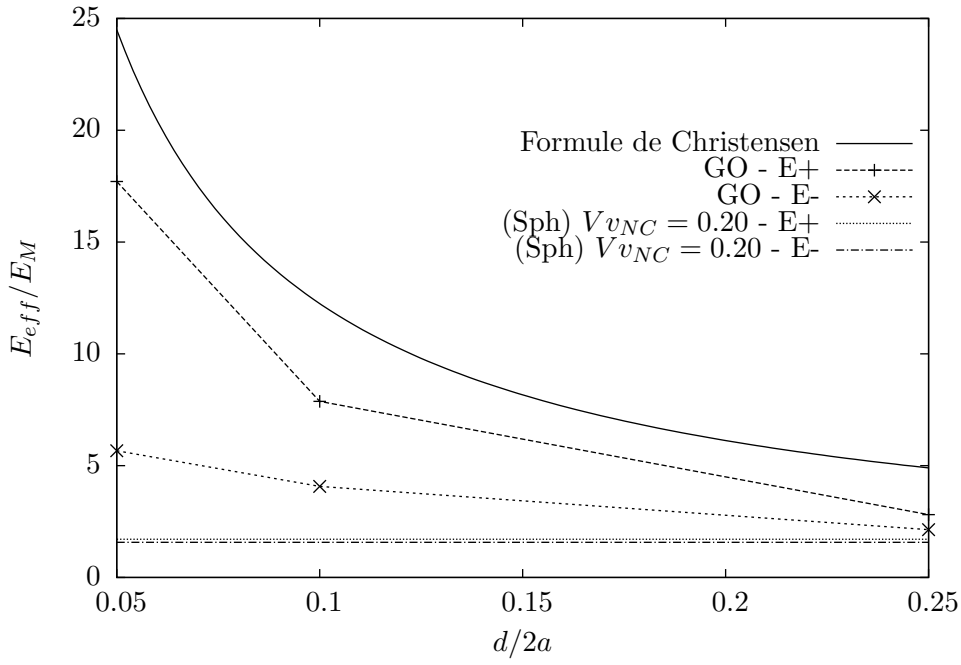


Fig. VI.29 – Évolution du facteur d'amplification en fonction de $d/2a$.

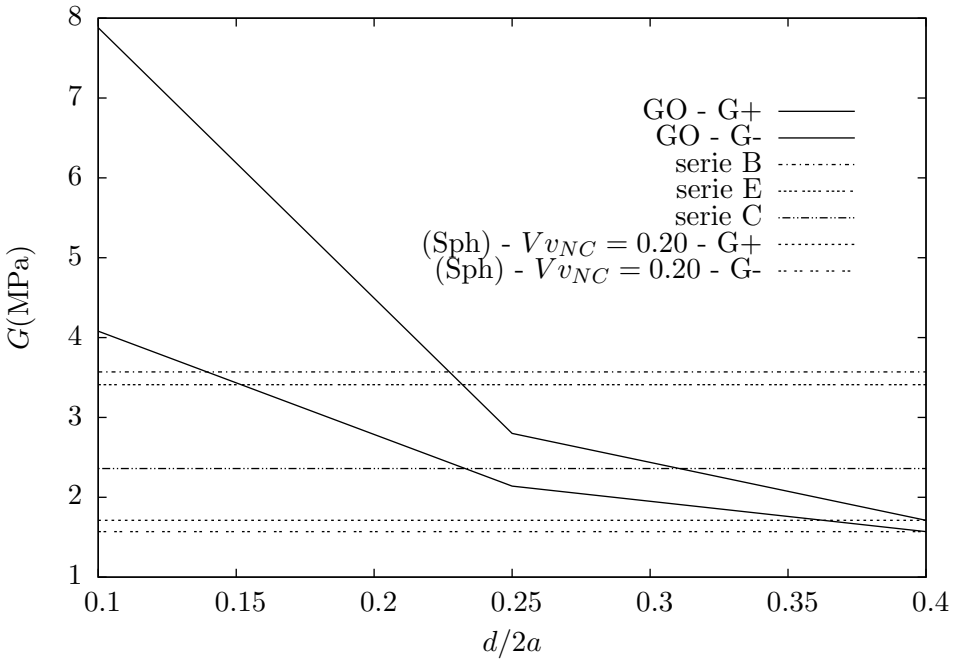


Fig. VI.30 – Évolution du module de cisaillement en fonction de $d/2a$ et comparaison aux données expérimentales.

Conclusion

Les calculs périodiques sur cellules élémentaires tétrakaidécaédriques permettent d'obtenir des résultats préliminaires aux calculs de microstructures représentatives qui seront abordés dans les prochains chapitres. On a obtenu ici les modules élastiques du matériau le plus souple. On a mis en évidence les phénomènes d'amplification des déformations ainsi que les phénomènes de confinement au sein de la cellule. Ce qu'il y a de plus intéressant encore, est la manière dont la morphologie de la cellule agit sur le comportement effectif du composite. On s'est penché sur la forme de la particule mais aussi et surtout sur l'effet de l'introduction de gomme occluse dans la cellule élémentaire. Ces derniers calculs permettent d'estimer la fraction de gomme occluse au sein d'un mélange en comparant le module élastique expérimental à celui obtenu par le calcul périodique. On peut imaginer envisager cette méthode comme une alternative aux mesures de DBP.

Chapitre -VII-

Maillages de microstructures représentatives

Ce chapitre est consacré aux méthodes de génération de maillages de microstructures hétérogènes appliquées aux microstructures d'élastomères chargés simulées décrites dans la deuxième partie du mémoire. Le but ici n'est en aucun cas de faire un état de l'art de l'ensemble de ces techniques mais davantage de présenter la méthodologie retenue dans la thèse, motivée par les difficultés rencontrées liées à la complexité de la morphologie à mailler.

La procédure de maillage mise en place peut s'appliquer dans un cas très général, i.e pour des microstructures à N phases avec des morphologies variées. Les maillages obtenus seront utilisés dans les chapitres suivants pour le calcul des propriétés apparentes et effectives de l'élastomère chargé. On utilisera pour cela le calcul parallèle qui nécessite, pour son bon déroulement, une très bonne qualité du maillage.

Contents

VII.1 Méthodes de génération de maillages **146**
- VII.1.1 Représentation de l'interface 146
- VII.1.2 Maillage de l'interface 150
- VII.1.3 Maillage volumique 158

VII.2 Exemple - simulation de 5000 particules **160**

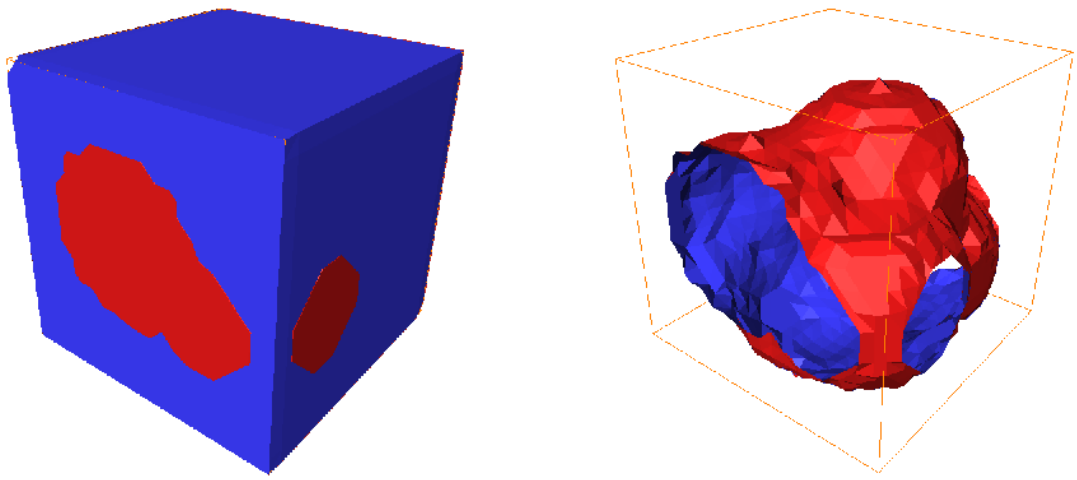
VII.1 Méthodes de génération de maillages

La démarche standard de maillage s'articule principalement autour de trois étapes.

Une première étape consiste à représenter la géométrie en construisant l'interface qui contient ici toute l'information nécessaire à la description de la microstructure. Dans le cas présent l'interface est la surface commune à la charge et la matrice (figure VII.1(b)) et également la surface commune entre la microstructure complète (charges et matrice) et l'extérieur (figures VII.1(a) et VII.2), ce qui correspond aux faces du cube. On peut représenter cette interface à partir d'une description mathématique en utilisant des outils de CAO[1]. On peut également chercher à reconstruire cette interface à partir de son image tridimensionnelle selon un algorithme dit des Marching-Cubes [Lorensen and Cline, 1987].

Une seconde étape consiste à générer un maillage surfacique de cette interface avec des techniques différentes selon la méthode de représentation précédemment choisie.

Enfin dans une troisième et dernière étape, on remplit ce maillage de surface en privilégiant les mailleurs libres volumiques opposés au mailleurs réglés cartésiens, bien adaptés pour les géométries complexes comme le cas de la morphologie de la microstructure étudiée.



(a) Interface entre l'ensemble charges + matrice avec l'extérieur.

(b) Interface entre les charges et la matrice.

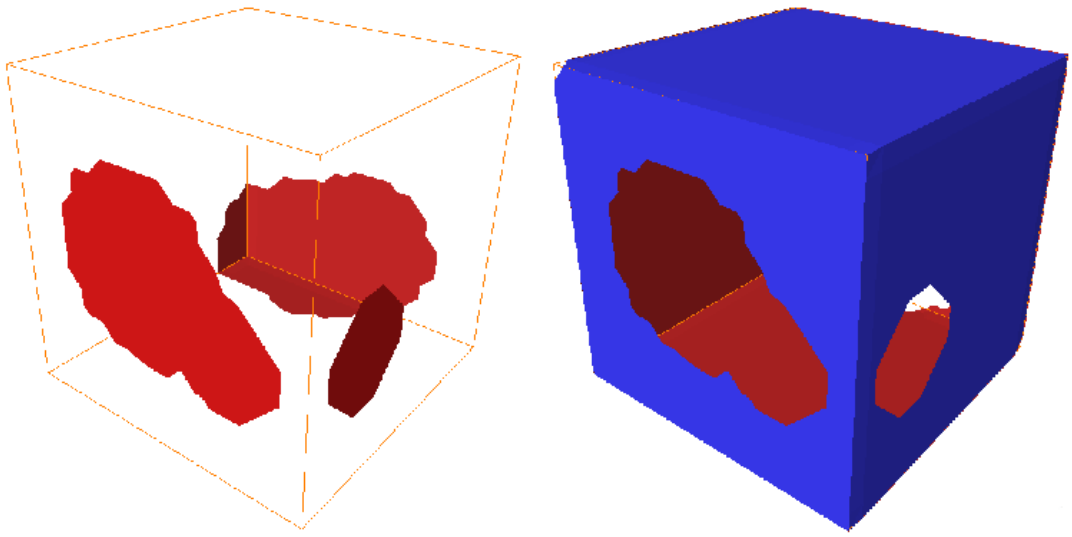
Fig. VII.1 – Définition de l'interface dans une microstructure.

VII.1.1 Représentation de l'interface

a) CAO

Lorsque la description mathématique de la géométrie de l'interface est disponible, la méthode la plus intuitive est de créer un objet CAO à partir d'outils dédiés. Par cette méthode, on obtient, avec une erreur minimum d'approximation, une représentation de l'interface interpolée dans la base des splines.

[1]Conception Assisitée par Ordinateur.



(a) Interface entre les charges et l'extérieur. (b) Interface entre la matrice et l'extérieur.

Fig. VII.2 – Décomposition de l'interface entre l'ensemble charges + matrice et l'extérieur.

On peut ensuite chercher à mailler, selon une triangulation de Delaunay [Georges and Borouchaki, 1997], cette interpolation de l'interface. On peut également intégrer l'information géométrique au sein d'éléments multiphasiques non contraints à suivre l'interface. La technique des éléments multiphasiques repose sur l'enrichissement de la base d'interpolation éléments finis par des méthodes XFEM (eXtended Finite Element Method) [Ionescu et al., 2007], enrichissement global, ou encore par des méthodes EFEM (Embedded Finite Element Method) [Ortiz et al., 1987], enrichissement local.

Dans le cas des microstructures d'élastomères chargés simulées, on connaît la géométrie donnée par les coordonnées du centre et le rayon de chacune des sphères de la simulation. La technique de CAO se prête, *a priori*, donc bien à ce cas d'étude. Néanmoins, la complexité des opérations d'union des sphères met en défaut la robustesse de la tâche de reconstruction de l'interface par cette méthode au delà d'une dizaine de sphères s'interpénétrant.

b) La méthode des Marching-Cubes

Le terme Marching-Cubes désigne un algorithme de reconstruction tridimensionnelle en imagerie. Il permet de générer un objet polygonal à partir du champ scalaire décrivant l'emplacement des phases en trois dimensions. La méthode des Marching-Cubes [Lorensen and Cline, 1987] est une alternative à la méthode CAO pour représenter une interface.

Cette technique est classiquement utilisée dans deux cas. La géométrie de l'interface peut par exemple être une inconnue du problème, c'est le cas en l'occurence des morphologies de microstructures réelles obtenues par microtomographie sur lesquelles on souhaite extraire certaines propriétés par le traitement d'images ou le calcul par éléments finis [Madi et al., 2007], [Burteau et al., 2007]. Un autre cas d'application est la limitation de l'outil CAO exposée au paragraphe précédent malgré la connaissance exacte de la microstructure à mailler.

La méthode des Marching-Cubes permet donc, à partir d'un ensemble d'images bidimensionnelles de l'interface tridimensionnelle à décrire, de reconstruire l'isosurface du champ scalaire correspondant. Elle s'effectue par la construction de polygones entre les voxels de l'image de la manière suivante : on place une grille virtuelle sur l'image tridimensionnelle, chaque sommet situé au centre de chaque voxel, est testé afin de connaître son positionnement par rapport à la première (1) ou la seconde phase (0). Un cube ayant par définition 8 sommets, chaque cube de la grille possède donc $2^8 = 256$ configurations de polygones possibles. Les conditions de symétrie au sein du cube réduisent ce nombre de configurations à 15 (figure VII.3).

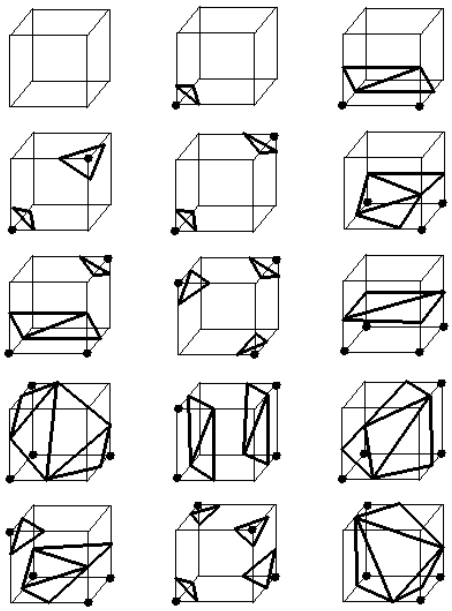
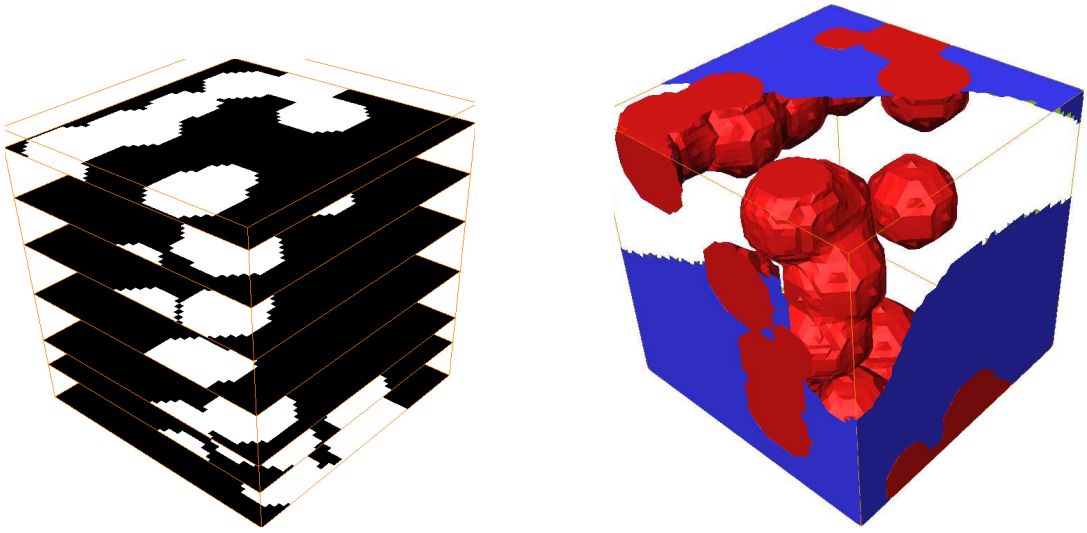


Fig. VII.3 – Les quinze configurations possibles de polygones pour la reconstruction de l'isosurface au sein d'un voxel (*source : wikipedia*).

On obtient finalement une représentation polygonale de l'interface dont le degré d'approximation dépend fortement de la résolution de l'image d'entrée. Les figures VII.4(a) et VII.4(b) sont respectivement les images bidimensionnelles et la représentation de l'interface par l'algorithme des Marching-Cubes d'une simulation de microstructure d'élastomère comprenant une dizaine de charges sphériques.

Les figures VII.5(a) et VII.5(b) présentent les résultats de reconstruction de l'interface de la même simulation de microstructure (même nombre de sphères) en divisant systématiquement par deux la longueur, en pixels, du cube simulé ce qui revient à diminuer la résolution de l'image. On note qu'on a tendance à modifier significativement la forme des agrégats en surestimant la fraction volumique ce qui peut éventuellement créer des chemins percolants qui ne sont pas présents initialement dans la simulation. On estime donc une résolution minimum de 1pixel pour 3 à 4nm pour que la forme ainsi que la fraction volumique finale des charges soient peu affectées. L'outil ici utilisé est le logiciel Avizo[2] qui est avant tout un outil de traitement et d'analyse d'images.

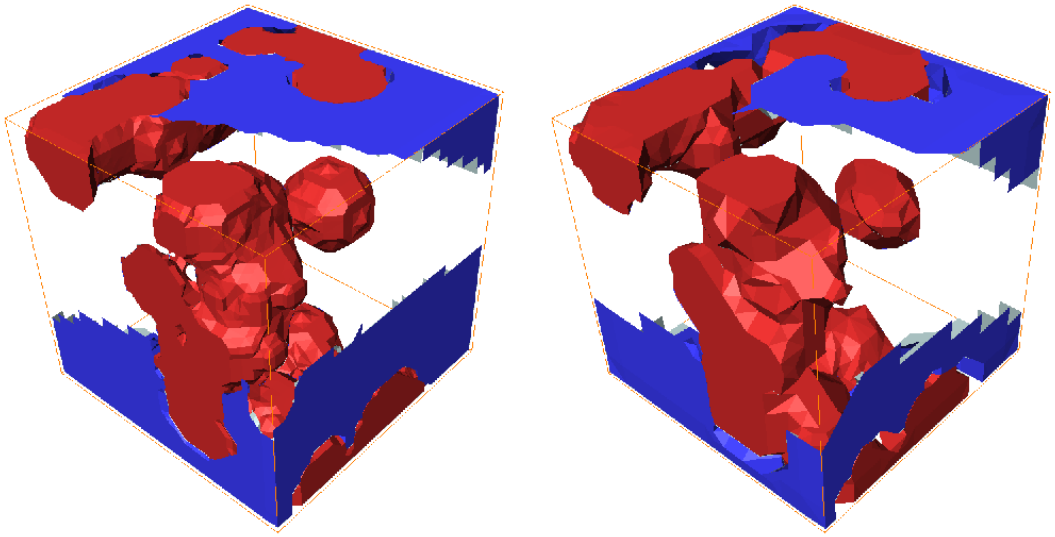
[2]MERCURY Computer Systems - *http ://www.mc.com/*.



(a) Ensemble de coupes de 50 pixels de côté, (50 coupes).

(b) Reconstruction de l'interface.

Fig. VII.4 – Reconstruction de l'isosurface décrivant l'interface de la microstructure.



(a) Taille image= $25p$.

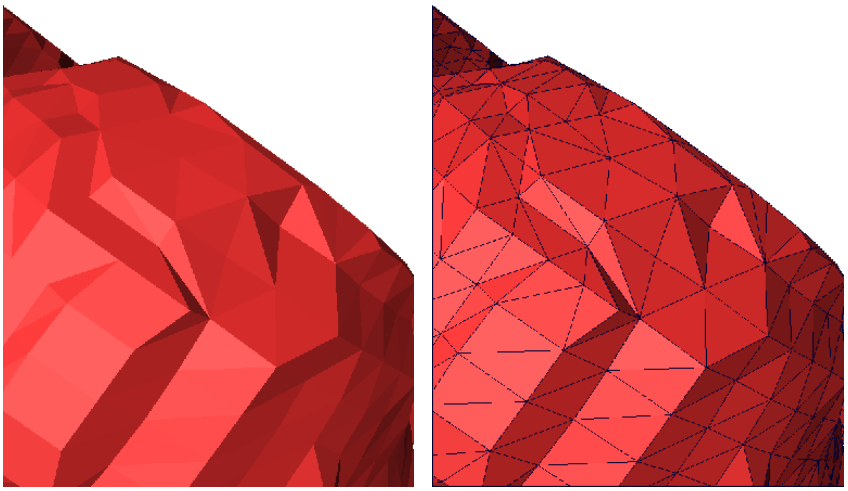
(b) Taille image= $12p$.

Fig. VII.5 – Influence de la résolution de l'image sur la reconstruction de l'interface de la microstructure.

VII.1.2 Maillage de l'interface

a) Obtention du maillage

On fait correspondre la discrétisation polygonale de l'interface, obtenue dans l'étape précédente à un maillage surfacique composé de triangles sous forme d'éléments coques. Les figures VII.6(a) et VII.6(b) présentent respectivement une partie de l'interface décrite par l'algorithme des Marching-Cubes et le maillage par éléments finis associé.

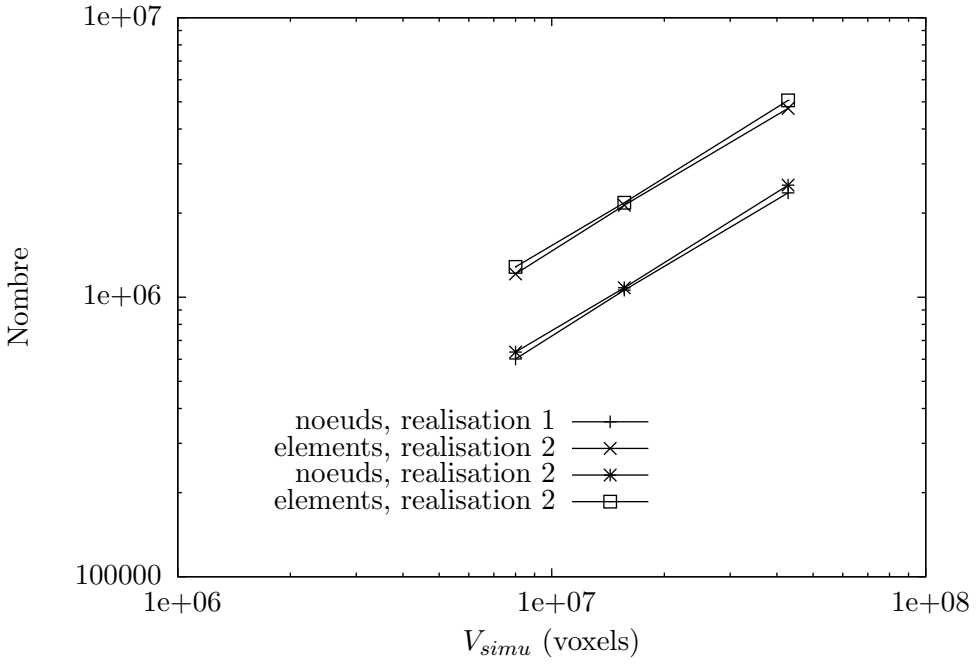


(a) Interface. (b) Maillage.

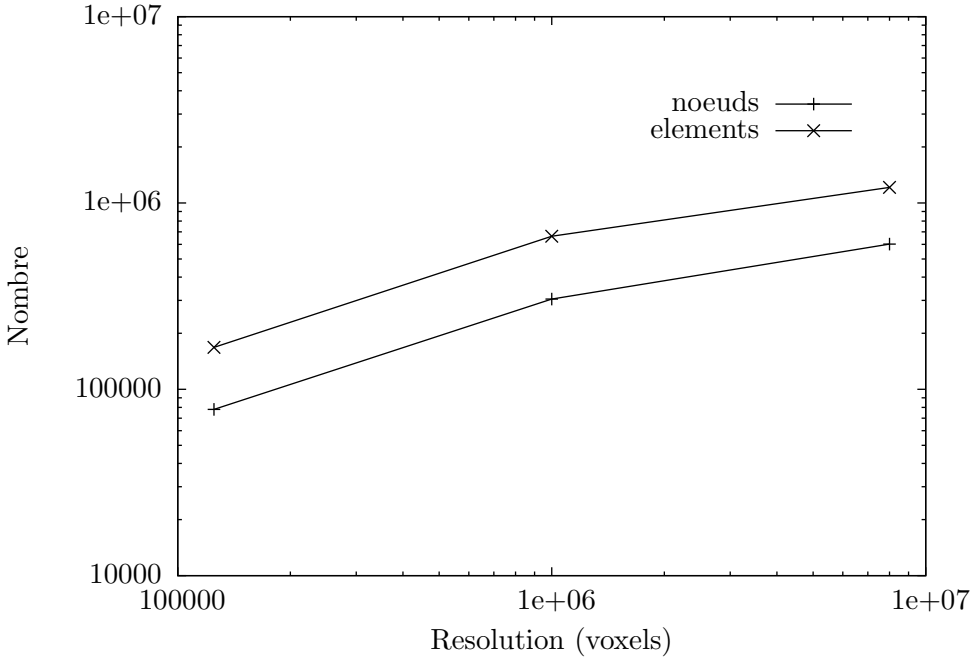
Fig. VII.6 – Création du maillage éléments finis associé à la description réalée par l'algorithme des Marching-Cubes.

Pour une même résolution d'image, on augmente la taille de la simulation ; on passe d'un cube de 50pixels à 200pixels de côté. On trace le nombre de nœuds et d'éléments, associés à la description de l'interface par l'algorithme des Marching-Cubes, en fonction du nombre de voxels contenu dans le cube (figure VII.7(a)). On l'effectue pour deux réalisations différentes c'est-à-dire pour deux simulations de microstructures distinctes. L'augmentation linéaire du nombre de triangles avec la taille de la simulation et le peu de fluctuation avec les réalisations sont remarquables et confirment la robustesse de la technique. (figure VII.7(a)).

À présent, pour une taille de simulation donnée correspondant à une longueur de cube, en nanomètres, fixée, on diminue la résolution de l'image en diminuant la longueur du côté du cube en pixels. On trace toujours le nombre de nœuds et d'éléments créés en fonction du nombre de voxels contenus dans le cube (figure VII.7(b)). On note que le nombre de nœuds et d'éléments tend à diminuer lorsqu'on diminue la résolution, c'est à dire, quand le nombre de voxels contenu dans le cube diminue. On peut associer cela à une perte d'information sur l'interface liée à une modification trop forte de la forme et de la fraction volumique des sphères.
On obtient, avec une résolution élevée de l'image, un maillage de densité constante présentant en général beaucoup trop d'éléments (figure VII.8(a)). Avant d'entrer dans l'étape de validation du maillage, on propose de déraffiner sous Avizo le maillage en diminuant le nombre de faces contenues dans l'interface maillée sans pour autant altérer la description de l'interface (figure VII.8(b)).

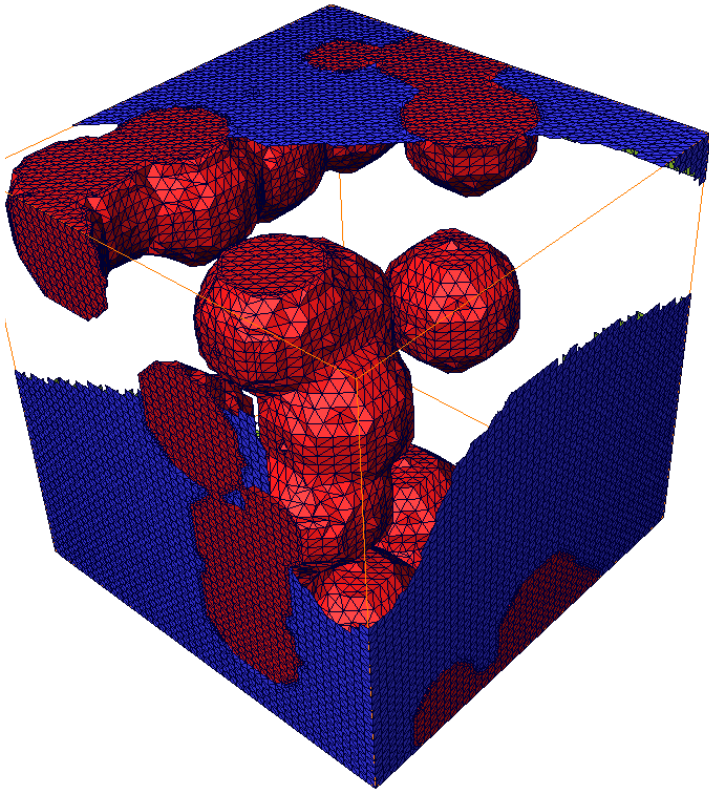


(a) Nombre de nœuds et d'éléments en fonction de la taille de la simulation pour une résolution donnée (p/nm).

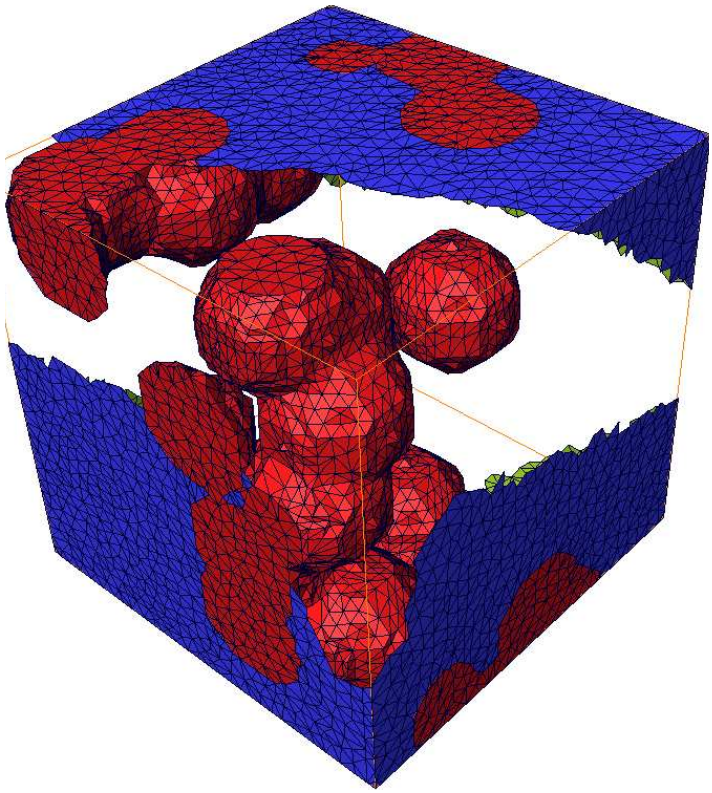


(b) Nombre de nœuds et d'éléments en fonction de la résolution de l'image (p/nm) pour une taille de simulation donnée (nm).

Fig. VII.7 – Étude du maillage par éléments finis associé à la description réalisée par l'algorithme des Marching-Cubes.



(a) Maillage brut.



(b) Maillage déraffiné.

Fig. VII.8 – Génération du maillage de l'interface.

b) Validation du maillage

On valide ensuite la géométrie du maillage déraffiné obtenu selon plusieurs critères rencensés dans le logiciel Avizo. On parle également de mesures de qualité des éléments d'un maillage [Frey and Georges, 1999]. Chaque critère est validé selon la valeur prise par la qualité du plus mauvais élément du maillage. Le cas échéant, on doit modifier manuellement et individuellement la géométrie et/ou la topologie des éléments défaillants, quand les correcteurs automatiques ne réussissent pas. En modifiant la géométrie, on conserve les positions des sommets mais en agissant sur leur connexité, contrairement aux modifications topologiques pour lesquelles on modifie les positions des sommets tout en conservant la connexité initiale.

La valeur seuil de chaque qualité peut évoluer selon le degré d'exigence sur la pertinence géométrique du maillage. On choisit de considérer les valeurs seuils proposées par défaut dans le logiciel. On doit, avant de mesurer la qualité des éléments, corriger les éléments qui présentent des intersections et des problèmes d'orientation. Les critères à valider ensuite sont les suivants :

Qualité de l'angle diédral

L'angle diédral θ_{AB} entre deux triangles A et B appartenant à l'interface maillée et possédant une arête commune est l'angle mesuré suivant leur ligne d'intersection, plus précisement entre leurs vecteurs normaux $\underline{\boldsymbol{n}}_A$ et $\underline{\boldsymbol{n}}_B$ ($cos(\theta_{AB}) = \underline{\boldsymbol{n}}_A.\underline{\boldsymbol{n}}_B$). Le maillage est validé selon ce critère lorsque la qualité du plus mauvais élément est inférieur à 10. Ce critère permet de se prémunir lors de la phase de remplissage, contre la création de tétraèdres avec des angles trop aigus.

Qualité du rapport de forme bidimensionnel

On mesure ici pour chaque triangle constituant le maillage de l'interface le rapport entre le rayon du cercle circonscrit et le rayon du cercle inscrit. On peut exprimer le rapport de ces deux rayons en fonction des données géométriques du triangle que sont la longueur des côtés (a, b, c) les angles (A, B, C), le périmètre (P) et la surface (S) (figure VII.9 et équation VII.1) :

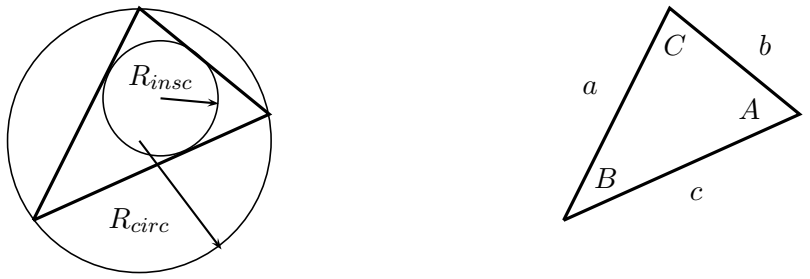


Fig. VII.9 – Mesure du rapport de forme dans un triangle.

$$\begin{cases} R_{circ} = \dfrac{a}{2sin(A)} = \dfrac{b}{2sin(B)} = \dfrac{c}{2sin(C)} \\ R_{insc} = \dfrac{S}{P} \\ \dfrac{R_{circ}}{R_{insc}} = \dfrac{aP}{2sin(A)S} \end{cases} \tag{VII.1}$$

Un triangle possède un fort rapport de forme bidimensionnel quand il possède une petite surface pour un grand périmètre et des angles petits, cela peut correspondre à des triangles assez plats. La qualité correspondant au rapport R_{circ}/R_{insc} le plus pénalisant du maillage ne doit pas dépasser 20 (un triangle équilatéral présente par exemple un rapport de 2). Un rapport de 20 correspond déjà à un élément très plat, on ne cherchera pas à diminuer davantage le ratio dans la mesure où la forme des éléments est ensuite significativement améliorée dans la phase d'optimisation. On souhaite seulement éviter la formation d'éléments de surface quasi-nulle.

Qualité du rapport de forme tridimensionnel

On étend le critère précédent aux tétraèdres potentiellement formés par les triangles appartenant au maillage d'interface et possédant une arête commune. Cette mesure correspond au rapport entre le rayon de la boule circonscrite sur le rayon de la boule inscrite (figure VII.10). la qualité du rapport de forme tridimensionnel ne doit pas dépasser 50. Là encore le ratio admissible est assez élevé dans la mesure où avant d'être rempli, le maillage sera optimisé dans l'étape suivante.

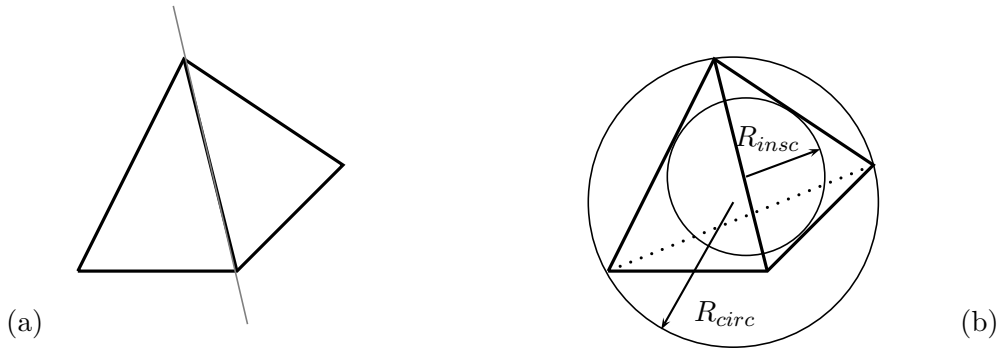


Fig. VII.10 – (a) : deux triangles de l'interface possédant une arête commune - (b) : mesure du rapport de forme tridimensionnel pour le tétraèdre potentiellement formé à partir des deux triangles.

Cette étape de validation reste fondamentale, quelle que soit la méthodologie de maillage, car elle permet d'assurer au mailleur volumique la bonne compatibilité du maillage de surface qu'il doit remplir en évitant les intersections d'éléments mais également l'existence d'éléments trop plats lorsque le maillage est directement envoyé vers un module de remplissage sans être optimisé. Le paragraphe suivant, consacré à l'optimisation du maillage de l'interface, reprend les critères qui ont été ici présentés.

c) Optimisation du maillage surfacique

Le maillage surfacique dont on a validé la géométrie dans le paragraphe précédent, pourrait être directement rempli dans la troisième étape de la méthodologie de maillage classique. Néanmoins, on sait que la qualité générale d'un maillage peut avoir une influence sur la précision du calcul numérique voire d'en altérer fortement les valeurs locales dans certaines zones qui ne seraient pas suffisamment maillées ou qui présenteraient des éléments de qualité moyenne.

On souhaite donc ici optimiser la qualité du maillage, à travers les critères de qualité définis précédemment. On va chercher à minimiser/maximiser ces critères en agissant sur les mêmes modifications géométriques/topologiques que lors de la validation mais de manière automatique. On utilise pour cela l'outil Yams développé à l'Inria[3] dans le cadre du projet Gamma[4] et interfacé dans ZéBuLoN par un « mesher » qui aura préalablement converti le maillage en format lu par ZéBuLoN.

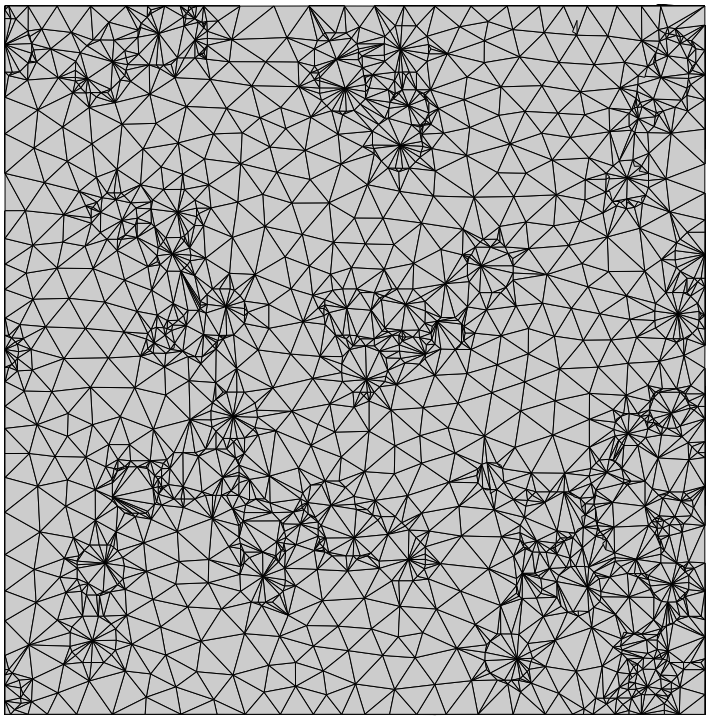
Les trois opérations de base utilisées par l'outil Yams sont le déplacement et/ou la supression de sommet et la supression d'arête. De nombreuses techniques existent se différenciant par leur critère de raffinement/déraffinement.

On peut par exemple fournir à l'entrée de la procédure une carte de densité d'éléments que l'optimiseur devra effectuer en priorité. On choisit une autre méthode qui consiste, sans l'existence de carte de densité, à raffiner/déraffiner en respectant les contraintes géométriques (courbures et angles) du domaine à mailler, ce qui revient à privilégier la description géométrique de l'interface.

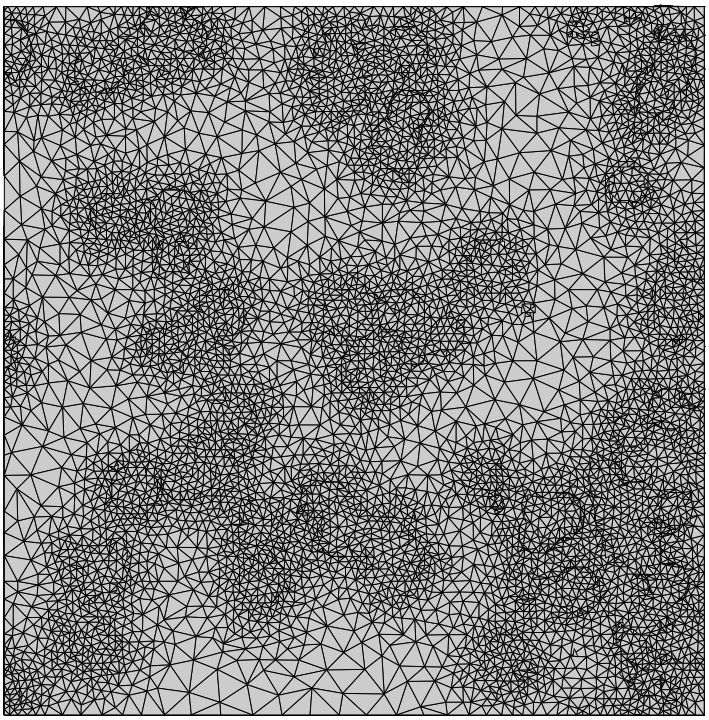
On peut éventuellement fixer des bornes de tailles d'éléments triangles, mais il ne faut pas être trop contraignant dans la taille des éléments comme par exemple en fixant une taille minimale d'élément trop grande. En effet la figure VII.11(a) présente un maillage de surface mal optimisé, la borne inférieure de taille d'élément étant trop grande pour avoir une description précise de l'interface entre les charges et la matrice ; *a contrario* la figure VII.11(b) représente le maillage optimisé correctement.

Les figures VII.12(a) et VII.12(b) présentent le maillage avant et après optimisation. Le maillage optimisé n'est pas uniforme, il est raffiné dans la zone située entre les charges et la matrice et déraffiné dans la matrice mais également dans les charges.

[3]Inria : Institut National de Recherches Informatiques et Automatisme - *http ://www.inria.fr/*
[4]Gamma : Génération automatique de maillages et méthodes d'adaptation

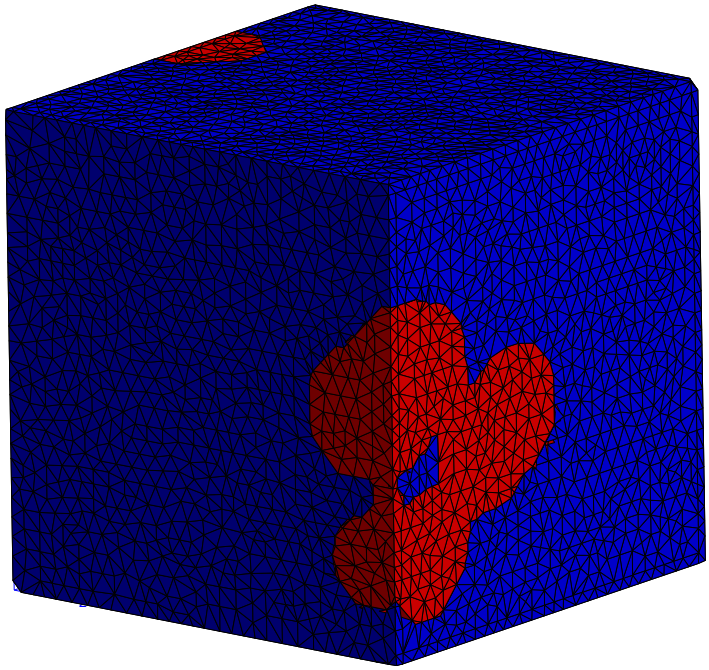


(a) Mauvaise optimisation.

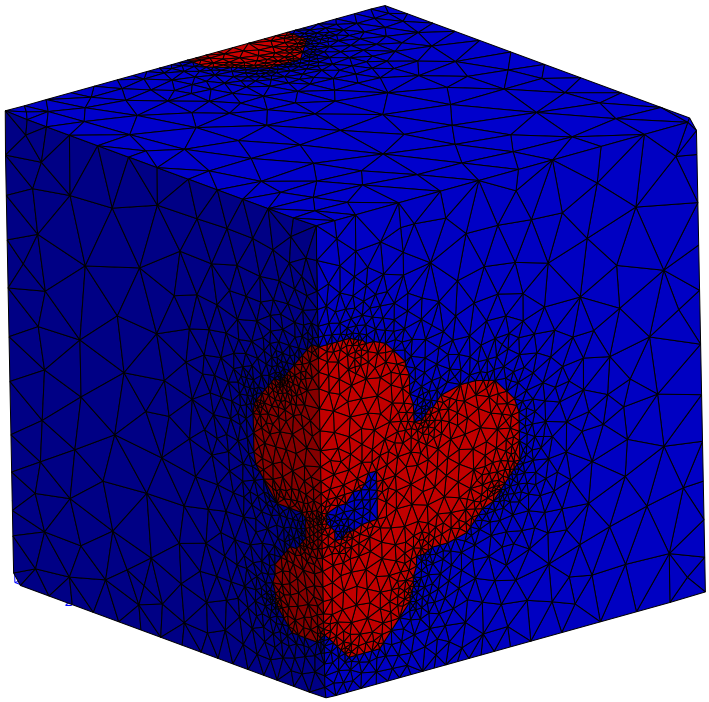


(b) Bonne optimisation.

Fig. VII.11 – Optimisation du maillage de l'interface.



(a) Maillage initial.



(b) Maillage optimisé.

Fig. VII.12 – Optimisation du maillage de l'interface.

VII.1.3 Maillage volumique

La troisième et dernière étape consiste à remplir le maillage validé et optimisé de l'interface. Deux méthodes sont couramment utilisées, les méthodes de triangulation de Delaunay [Georges and Borouchaki, 1997] et les méthodes dites de front [Lohner, 1996] qui présentent toutes les deux l'avantage, en tant que mailleurs libres, de mailler des formes géométriques extrêmement complexes par des tétraèdres.

La technique dite de front remplit un maillage de surface en disposant les tétraèdres les uns derrière les autres selon l'avancée d'un front jusqu'à remplissage complet du domaine à mailler délimité par l'interface. La génération de tétraèdres selon une triangulation de Delaunay s'organise autour d'une implantation de points de Poisson dans l'espace à mailler.

Le module de remplissage choisi et interfacé dans ZéBuLoN est le logiciel GHS3D (ou TeTMesh dans sa version commerciale[5]) développé à l'Inria dans le cadre du projet Gamma et qui utilise la méthode de triangulation de Delaunay.

Les méthodes de triangulation ont été étudiées depuis longtemps dans le cadre de la géométrie algorithmique. Sans chercher à écrire l'histoire « passionnante » de la triangulation, on citera néanmoins les noms de Dirichlet, Voronoï et enfin Delaunay.

Dirichlet proposa en 1850 une méthode de partitionnement en cellules convexes d'un espace bidimensionnel à partir d'un nuage de points selon des critères de proximité.
Voronoï, à la fin du 19eme siècle, étendit les résultats de Dirichlet en trois dimensions avec la notion de diagramme de Voronoï traduisant l'ensemble des cellules (ou polyèdres de Voronoï) générées à partir d'un nuage de points dans un espace tridimensionnel.

Delaunay, au 20eme siècle, établit deux méthodes duales de la méthode de Voronoï. La première consiste à décrire l'enveloppe convexe d'un nuage de points à partir de polyèdres convexes en reliant les points du nuages selon un critère de promixité ; on parle de méthode de recouvrement de Delaunay (figure VII.14(b)(I)). La seconde est plus restrictive sur la forme des polyèdres convexes imposant la seule existence de triangles (ou tétraèdre dans un espace tridimensionnel), on parle de triangulation de Delaunay (figure VII.14(b)(II)). Les tétraèdres créés par cette méthode présentent de bons rapports de forme et sont donc de bonne qualité.

Le maillage volumique finalement obtenu (figure VII.13) est composé d'éléments tétraédriques linéaires (ou c3d4 dans le language ZéBuLoN). Le mailleur volumique génère *a priori* un maillage uniforme mais va forcément créer une progression de taille d'éléments comme dans le cas du maillage de la figure VII.13 pour lequel le mailleur volumique doit remplir une zone délimitée par deux surfaces (charges et matrice) dont l'une est plus finement maillée (les charges).

[5]Distene - Inria

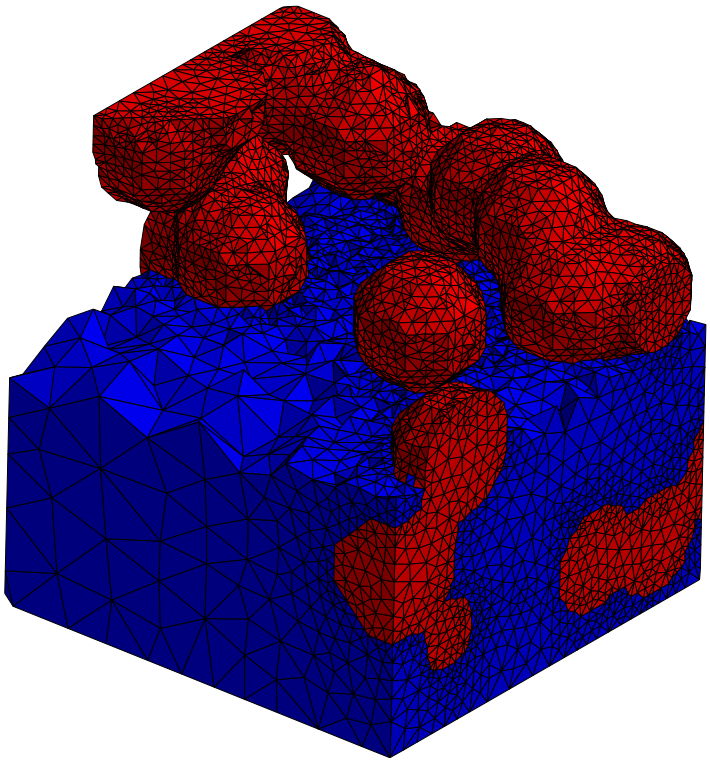
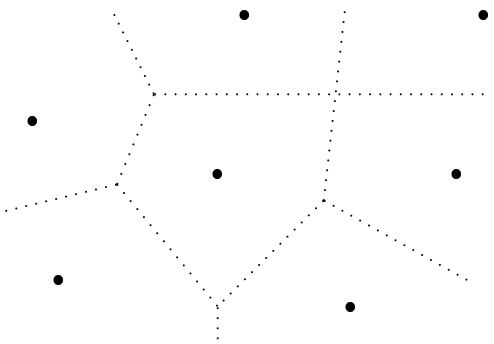
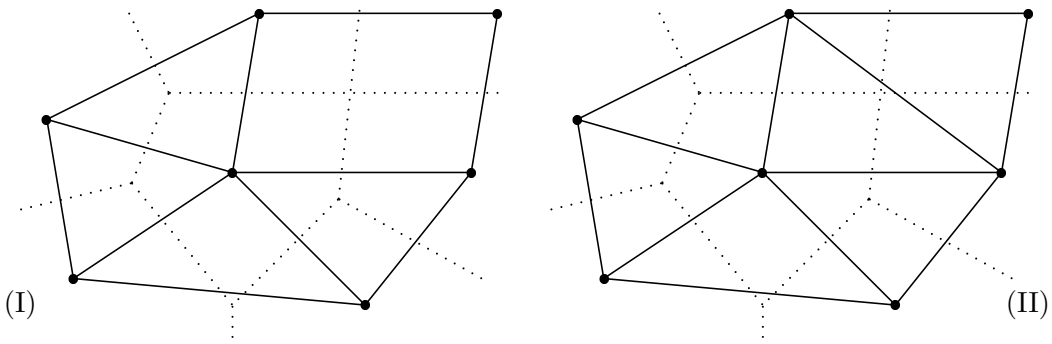


Fig. VII.13 – Maillage volumique.



(a) Diagramme de Voronoï.



(b) Recouvrement (I) et triangulation (II) de Delaunay.

Fig. VII.14 – Méthodes de triangulation.

VII.2 Exemple - simulation de 5000 particules

On choisit une simulation de microstructure de 1000nm de côté du mélange de la série B chargée à 14%. Elle contient 5000 particules et entre 300 et 400 agrégats.

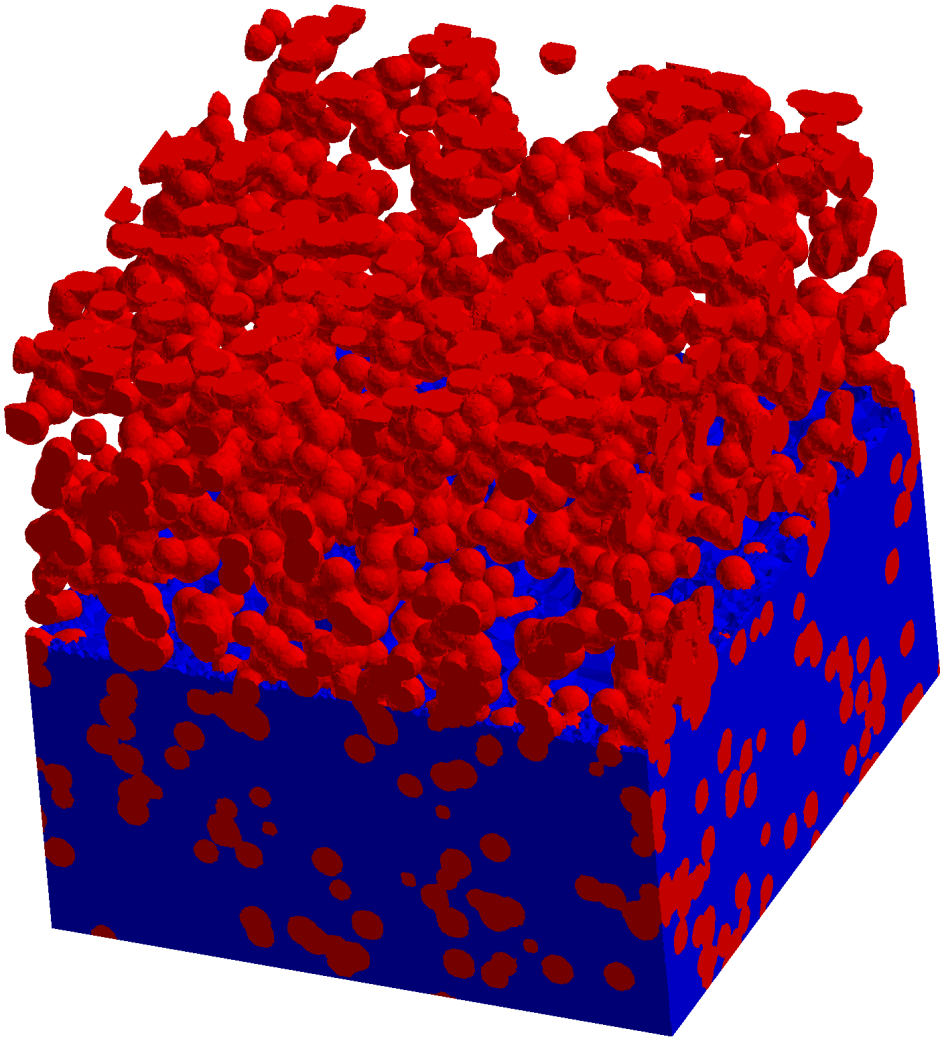


Fig. VII.15 – Simulation du mélange B14% - volume de 1000nm de côté.

On maille cette microstructure selon la procédure définie précédement. Il faut approximativement 5 heures pour obtenir un maillage volumique dont le maillage de l'interface aura été préalablement optimisé, en partant de la simulation de la microstructure à mailler. L'ensemble de la procédure s'est déroulé sur une machine possédant 65 Gigas de RAM de mémoire partagée sur 8 processeurs. Un seul processeur est utilisé et consomme jusqu'à 16 Gigas de RAM lors de la phase de création du maillage volumique qui s'avère être la plus gourmande.

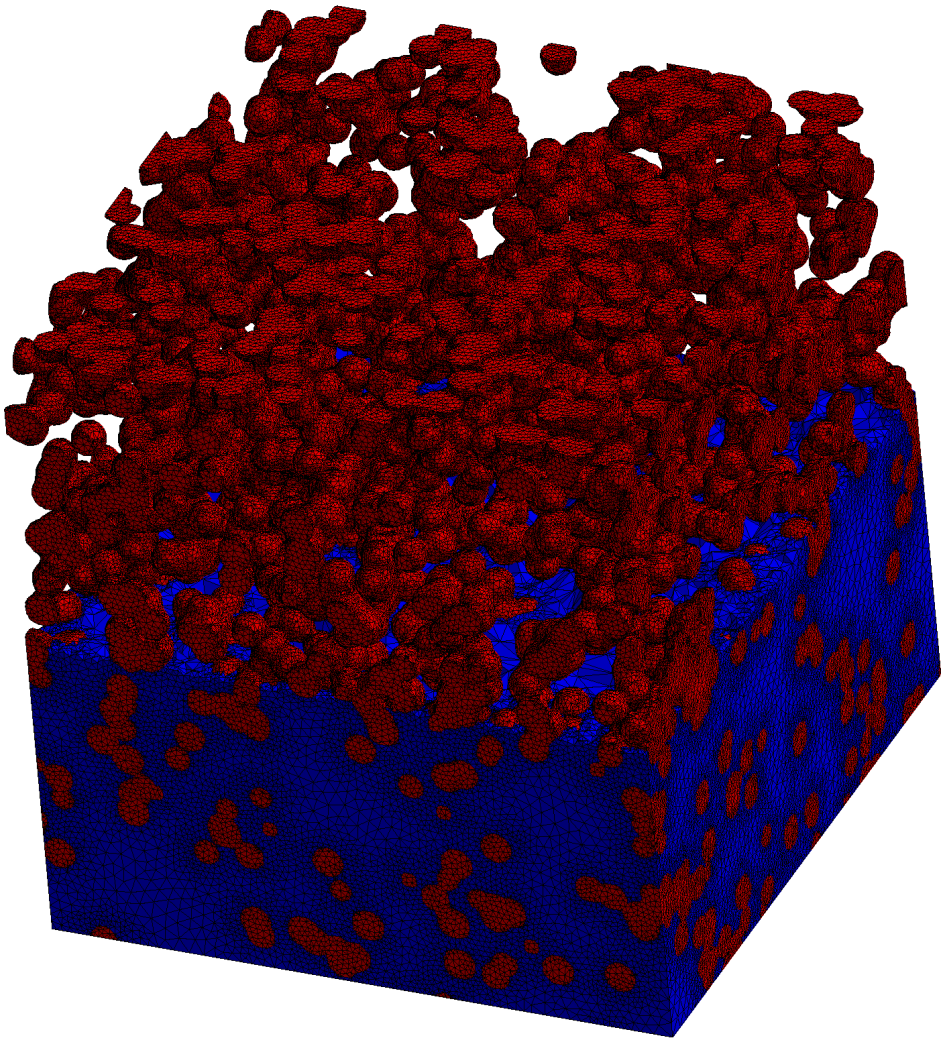


Fig. VII.16 – Maillage de la simulation du mélange $B14\%$ - volume de 1000nm de côté.

Le maillage obtenu possède 2.000.000 de nœuds et 13.000.000 d'éĺements. En transformant les éléments du maillages, qui sont initialement linéaires, en éléments quadratiques, on obtient un maillage contenant plus de 15.000.000 de noeuds. La taille des maillages finalement obtenus impose l'utilisation du calcul parallèle pour déterminer, par le calculs par éléments finis, les propriétés physiques apparentes de la simulation.

Conclusion

Pour résumer, on a mis en place une procédure de maillage de microstructures qui présente de nombreux avantages :

- *Il n'y a aucune restriction sur la complexité de la morphologie de la microstructure à mailler.*
- *On obtient des maillages de bonne qualité ce qui permettra d'une part d'améliorer la précision des champs locaux mais également d'améliorer la convergence des calculs parallèles (chapitre VIII)*

À ces points forts s'accompagnent néanmoins certains inconvénients :

- *La mémoire nécessaire à certaines opérations de maillages doit être prise en compte et peut être un inconvénient lorsqu'on ne dispose pas de machines assez puissantes associé au désir de faire des maillages conséquents.*
- *Le temps estimé pour générer un maillage de* 2.000.000 *de nœuds, qui est déjà important (*5 *heures), reste un temps moyen. En effet il peut rapidement augmenter lorsque le maillage de l'interface, associé à la surface polygonale créée par la technique des Marching-Cubes, présentent beaucoup d'intersections et d'éléments mal orientés qui ne peuvent actuellement pas être corrigés de manière automatique.*

Chapitre -VIII-

Calculs parallèles pour les matériaux hétérogènes à fort contraste

La taille des maillages précédemment obtenus nécessite l'utilisation du calcul parallèle pour déterminer les propriétés apparentes/effectives des microstructures simulées par le calcul par éléments finis. Ce chapitre est consacré au thème général du calcul parallèle appliqué aux microstructures hétérogènes possédant un fort contraste sur les propriétés physiques entre les phases. On cherchera plus précisément à décrire les problèmes rencontrés pour les élastomères chargés de l'étude. Deux effets sont remarquables, d'une part l'effet du contraste mécanique et électrique entre la matrice élastomère ($E_M = 3MPa$, $\lambda_M = 10^{-14}(Ohm.cm^{-1})^{-1}$) et les charges de noir de carbone ($E_M = 80000MPa$, $\lambda_M = 10^{4}(Ohm.cm^{-1})^{-1}$) et d'autre part l'effet de la forte complexité de la forme du réseau de charges dans la matrice.

Contents

VIII.1 Introduction **165**

VIII.2 Les méthodes de décomposition de domaines **165**

VIII.2.1 Le problème mécanique 165

VIII.2.2 Le problème décomposé et discrétisé 166

VIII.2.3 La méthode primale 167

VIII.2.4 La méthode duale 169

VIII.3 Présence d'hétérogénéités avec un fort contraste **170**

VIII.3.1 Conditionnement de la matrice du complément de Schur duale 170

VIII.3.2 Détection des modes rigides 174

VIII.4 Application aux microstructures d'élastomères chargés **175**

VIII.4.1 Influence des conditions aux limites et du contraste sur l'erreur du calcul FETI 175
VIII.4.2 Influence des conditions aux limites et du contraste sur les propriétés apparentes 179

VIII.1 Introduction

Les problèmes de grandes tailles imposent très souvent l'utilisation des méthodes de résolution qui décomposent le problème initial en sous-problèmes. Ces sous-problèmes sont individuellement associés à une solution locale et communiquent entre eux à travers une interface commune qui, par la résolution d'un problème dit d'interface, aboutit à la solution globale du problème initial. On parle de méthodes de résolution par décomposition de domaines.

Cette approche ; initialement utilisée pour la résolution d'équations aux dérivées partielles que l'on nomme problème de Schwartz du nom de son créateur Hermann Schwartz, est également utilisée dans le cas de problèmes discrétisés de type éléments finis, (on parle de problème de Schur [Le Tallec and Vidrascu, 1993]). Les méthodes de résolution par décomposition de domaines sont utilisées de facon croissante depuis ces dix dernières années grâce à l'augmentation significative de la puissance des machines et du nombre de processeurs et de cœurs permettant la parallélisation massive.

Dans une première partie on présente l'idée générale de ces méthodes. On choisit dans la seconde partie de présenter des résultats de calculs parallèles par éléments finis d'une microstructure d'élastomère chargé contenant une centaine de particules pour laquelle on étudie les effets combinés du fort contraste entre les phases et de la complexité de la géométrie des phases.

VIII.2 Les méthodes de décomposition de domaines

Dans les méthodes de décomposition de domaines, on distingue les méthodes de décomposition avec et sans recouvrement [Gosselet and Rey, 2007]. Les méthodes avec recouvrement sont celles pour lesquelles les sous domaines se recouvrent géométriquement. Les techniques de résolution de ce type de problème sont alors particulières et ne seront pas abordées ici. On va dans ce cas précis s'intéresser exclusivement aux méthodes de résolution sans recouvrement pour lesquelles l'interface est géométriquement bien définie.

Parmi l'ensemble des méthodes sans recouvrement qui (co)existent, on choisit de présenter le cas des méthodes primale et duale. Pour chacune d'elles, on va chercher à resoudre le problème d'interface dont les inconnues sont les déplacements pour la méthode primale ou les efforts pour la méthode duale. Pour présenter ces méthodes, on choisit ici de considérer un problème qu'on décompose en deux sous-domaines, mais qu'on peut étendre à N sous-domaines.

VIII.2.1 Le problème mécanique

Le problème mécanique de référence (figure VIII.1) ici choisi est un domaine Ω sur lequel on impose des conditions aux limites mixtes. Un effort volumique $\underline{\boldsymbol{f}}_{vol}$ est imposé sur le volume, un champ de déplacement $\underline{\boldsymbol{u}}_{ext}$ est imposé sur le bord $\partial_u\Omega$ et un effort surfacique $\underline{\boldsymbol{f}}_{surf}$ appliqué sur le bord $\partial_f\Omega$; $\partial_u\Omega$ et $\partial_f\Omega$ appartenant à $\partial\Omega$ décrivant la surface de Ω.

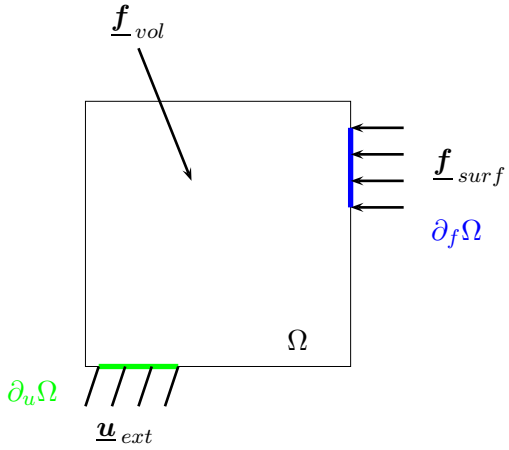


Fig. VIII.1 – Problème mécanique

On veut résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} \nabla.\underset{\sim}{\sigma} + \underline{f}_{vol} = \underline{0} & \text{dans } \Omega \\ \underset{\sim}{\sigma} = \underset{\sim}{C} : \underset{\sim}{\varepsilon}(\underline{u}) & \\ \underset{\sim}{\sigma}.\underline{n} = \underline{f}_{surf} & \text{sur } \partial_f\Omega \\ \underline{u} = \underline{u}_{ext} & \text{sur } \partial_u\Omega \end{cases} \tag{VIII.1}$$

VIII.2.2 Le problème décomposé et discrétisé

On décompose le problème précédent en deux sous-domaines $\Omega^{(1)}$ et $\Omega^{(2)}$ tels que $\Omega^{(1)} \cap \Omega^{(2)} = \Gamma$, avec Γ l'interface entre les sous-domaines (figure VIII.2) :

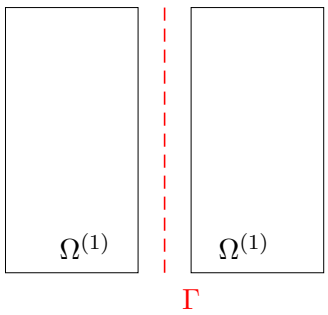


Fig. VIII.2 – Problème mécanique décomposé en deux sous-domaines.

On écrit le problème mécanique associé à chaque sous-domaine :

$$s = (1,2) \begin{cases} \nabla.\underset{\sim}{\sigma}^{(s)} + \underline{f}_{vol}^{(s)} = \underline{0} & \text{dans } \Omega^{(s)} \\ \underset{\sim}{\sigma}^{(s)} = \underset{\sim}{C}^{(s)} : \underset{\sim}{\varepsilon}(\underline{u}^{(s)}) & \\ \underset{\sim}{\sigma}^{(s)}.\underline{n}^{(s)} = \underline{f}_{surf}^{(s)} & \text{sur } \partial_f\Omega^{(s)} \\ \underline{u}^{(s)} = \underline{u}_{ext}^{(s)} & \text{sur } \partial_u\Omega^{(s)} \end{cases} \tag{VIII.2}$$

Deux restrictions concernent l'interface, l'une porte sur la continuité des déplacements (équation VIII.3), l'autre sur l'équilibre des efforts (équation VIII.4). On parle également de conditions de régularité à l'interface.

$$\underline{\boldsymbol{u}}^{(1)} = \underline{\boldsymbol{u}}^{(2)} \qquad \text{sur } \Gamma \tag{VIII.3}$$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}^{(1)}.\underline{\boldsymbol{n}}^{(1)} + \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}^{(2)}.\underline{\boldsymbol{n}}^{(2)} = \underline{\mathbf{0}} \qquad \text{sur } \Gamma \tag{VIII.4}$$

On discrétise le problème continu par la méthode des éléments finis :

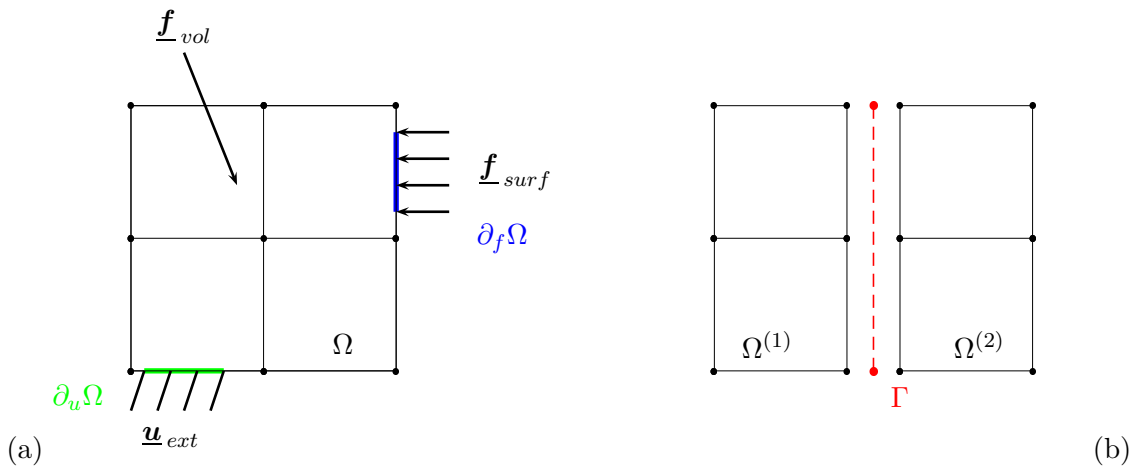


Fig. VIII.3 – Problème mécanique discrétisé (a) et décomposé (b).

On obtient le système linéaire $n \times n$ suivant à résoudre :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}.\underline{\boldsymbol{u}} = \underline{\boldsymbol{f}} \tag{VIII.5}$$

Avec $\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}$ qui est la matrice de rigidité assemblée à inverser pour trouver le champ de déplacement inconnu $\underline{\boldsymbol{u}}$ pour un effort imposé $\underline{\boldsymbol{f}}$. Pour décomposer le problème discrétisé en sous-domaines, on peut utiliser des mailleurs déjà implémentés dans ZéBuLoN que sont Splitmesh[1] et Metis-Split. On a pu remarquer que Metis-Split avait tendance à créer des sous-domaines de forme plus régulière que Splitmesh. Dans la suite on travaillera exclusivement avec Metis-Split.

On va à présent écrire la démarche de résolution pour ce système linéaire dans le cas des deux méthodes de décomposition de domaines qu'on a choisies de présenter, à savoir les méthodes primale et duale.

VIII.2.3 La méthode primale

La méthode primale, encore appelée méthode du complément de Schur ou Balancing Domain Decomposition (BDD) [Mandel, 1993], consiste à rechercher le champ de déplacements de l'interface Γ noté $\underline{\boldsymbol{u}}_\Gamma$. Le système linéaire global s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{11} & 0 & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{1\Gamma} \\ 0 & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{22} & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{2\Gamma} \\ \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{1\Gamma} & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{2\Gamma} & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma\Gamma} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \underline{\boldsymbol{u}}^{(1)} \\ \underline{\boldsymbol{u}}^{(2)} \\ \underline{\boldsymbol{u}}_\Gamma \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \underline{\boldsymbol{f}}^{(1)} \\ \underline{\boldsymbol{f}}^{(2)} \\ \underline{\boldsymbol{f}}_\Gamma \end{Bmatrix} \tag{VIII.6}$$

[1] Mailleur développé à l'ONERA (Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales).

On écrit les champs de déplacement solution $\underline{\boldsymbol{u}}^{(1)}$ et $\underline{\boldsymbol{u}}^{(2)}$ de chacun des sous-domaines $\Omega^{(1)}$ et $\Omega^{(2)}$ en fonction des inconnues d'interface (équation VIII.7). On résout donc les problèmes d'équilibres locaux, i.e sur chaque sous-domaine, en inversant les matrices K_{11} et K_{22} pour lesquels l'interface est soumise à des conditions de Dirichlet où $\underline{\boldsymbol{u}}_\Gamma$ est imposé.

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\boldsymbol{u}}^{(1)} = \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{11}^{-1}(\underline{\boldsymbol{f}}^{(1)} - \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{1\Gamma}\underline{\boldsymbol{u}}_\Gamma) \\ \underline{\boldsymbol{u}}^{(2)} = \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{22}^{-1}(\underline{\boldsymbol{f}}^{(2)} - \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{2\Gamma}\underline{\boldsymbol{u}}_\Gamma) \end{array} \right. \tag{VIII.7}$$

En introduisant les expressions des solutions $\underline{\boldsymbol{u}}^{(1)}$ et $\underline{\boldsymbol{u}}^{(2)}$ (équation VIII.7) dans la troisième ligne du système linéaire VIII.6, on obtient le système suivant :

$$(\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma\Gamma} - \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma 1}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{11}^{-1}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{1\Gamma} - \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma 2}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{22}^{-1}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{2\Gamma})\underline{\boldsymbol{u}}_\Gamma = \underline{\boldsymbol{f}}_\Gamma - \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma 1}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{11}^{-1}\underline{\boldsymbol{f}}^{(1)} - \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma 2}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{22}^{-1}\underline{\boldsymbol{f}}^{(2)} \tag{VIII.8}$$

On écrit finalement le problème condensé à l'interface à partir de la matrice $\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}$ qu'on appelle matrice du complément de Schur et d'un vecteur $\underline{\boldsymbol{f}}*$ proportionnel à un effort :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}\underline{\boldsymbol{u}}_\Gamma = \underline{\boldsymbol{b}}* \tag{VIII.9}$$

$$\begin{aligned} \underset{\sim}{\boldsymbol{S}} &= \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma\Gamma} - \sum_{s=1}^{2} \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma s}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss}^{-1}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s\Gamma} && \text{(VIII.10)} \\ &= \sum_{s=1}^{2}(\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma\Gamma}^{(s)} - \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma s}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss}^{-1}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s\Gamma}) && \text{(VIII.11)} \\ &= \sum_{s=1}^{2} \underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^{(s)} && \text{(VIII.12)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{\boldsymbol{f}}* &= \underline{\boldsymbol{f}}_\Gamma - \sum_{s=1}^{2} \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma s}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss}^{-1}\underline{\boldsymbol{f}}^{(s)} && \text{(VIII.13)} \\ &= \sum_{s=1}^{2}(\underline{\boldsymbol{f}}_\Gamma^{(s)} - \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma s}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss}^{-1}\underline{\boldsymbol{f}}^{(s)}) && \text{(VIII.14)} \\ &= \sum_{s=1}^{2} \underline{\boldsymbol{f}}*^{(s)} && \text{(VIII.15)} \end{aligned}$$

Le système associé au problème condensé à l'interface est résolu par une méthode itérative en utilisant à chaque itération les solutions locales en déplacement (équation VIII.7) i.e sur chaque sous-domaine. Dans le calcul du système VIII.9 le produit $\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}\underline{\boldsymbol{u}}_\Gamma$ correspond à l'assemblage des produits locaux à partir des matrices locales $\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^{(s)}$ (équation VIII.12). Ecrit autrement, chaque sous-domaine apporte sa contribution à l'opérateur à inverser. À chaque itération, on connaît le vecteur d'interface $\underline{\boldsymbol{w}}_\Gamma$ et on calcule le produit $\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^{(s)}\underline{\boldsymbol{w}}_\Gamma$. Ce calcul s'effectue en deux étapes. On résout dans une première étape le problème de Diriclet local sur chacun des sous-domaines selon un solveur direct :

$$\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss} & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s\Gamma} \\ \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma s} & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma\Gamma} \end{pmatrix} \cdot \left\{ \begin{array}{c} \underline{\boldsymbol{w}}^{(s)} \\ \underline{\boldsymbol{w}}_\Gamma \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \underline{\boldsymbol{0}} \\ \underline{\boldsymbol{0}} \end{array} \right\} \tag{VIII.16}$$

La première ligne du sytème permet d'écrire :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss}\underline{\boldsymbol{w}}^{(s)} + \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s\Gamma}\underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} = \underline{\mathbf{0}} \tag{VIII.17}$$

ce qui revient à écrire la solution en déplacement, en fonction du déplacement à l'interface seulement :

$$\left\{ \begin{array}{c} \underline{\boldsymbol{w}}^{s} \\ \underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} -\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss}^{-1}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s\Gamma}\underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} \\ \underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} \end{array} \right\} \tag{VIII.18}$$

Dans une seconde étape, on résout le problème d'équilibre restreint à l'interface Γ à partir de la solution en déplacement du problème de Dirichlet obtenue à l'étape précédente :

$$\left(\begin{array}{cc} \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss} & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s\Gamma} \\ \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma s} & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma\Gamma} \end{array} \right) . \left\{ \begin{array}{c} \underline{\boldsymbol{w}}^{(s)} \\ \underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} \end{array} \right\} = \left(\begin{array}{cc} \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss} & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s\Gamma} \\ \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma s} & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma\Gamma} \end{array} \right) . \left\{ \begin{array}{c} -\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss}^{-1}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s\Gamma}\underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} \\ \underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \underline{\mathbf{0}} \\ \underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^{(s)}.\underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} \end{array} \right\} \tag{VIII.19}$$

on exprime donc $\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^{(s)}.\underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma}$ en fonction des matrices locales de rigidité et du déplacement à l'interface qui est l'inconnue du problème et il suffit d'assembler toutes les contributions locales afin de calculer $\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}.\underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma}$ pour pouvoir résoudre le système final.

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^{(s)}.\underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} = \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma\Gamma}^{(s)}.\underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} - \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma s}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{ss}^{-1}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{\Gamma s}\underline{\boldsymbol{w}}_{\Gamma} \tag{VIII.20}$$

VIII.2.4 La méthode duale

La méthode duale, qu'on appelle encore la méthode FETI (Finite Element Tearing and Interconnecting), est la méthode du complément de Schur duale [Farhat and Roux, 1991]. Elle consiste à trouver les efforts entre les sous-domaines et donc à l'interface tels que les sous-domaines soient individuellement en équilibre sans avoir d'effet les uns sur les autres, et que la structure globale, à travers l'interface soient également à l'équilibre.
On considère toujours un domaine Ω décomposé en deux sous-domaines $\Omega^{(1)}$ et $\Omega^{(2)}$. Le système à résoudre est le suivant :

$$\left(\begin{array}{cc} \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{1} & 0 \\ 0 & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{2} \end{array} \right) . \left\{ \begin{array}{c} \underline{\boldsymbol{u}}^{(1)} \\ \underline{\boldsymbol{u}}^{(2)} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \underline{\boldsymbol{f}}^{(1)} + \underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_{1}^{t}\underline{\boldsymbol{\lambda}} \\ \underline{\boldsymbol{f}}^{(2)} + \underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_{2}^{t}\underline{\boldsymbol{\lambda}} \end{array} \right\} \tag{VIII.21}$$

L'autoéquilibre de chacun des sous-domaines se fait par l'intermédiaire des efforts transmis à l'interface que l'on note respectivement $\underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_{1}^{t}\underline{\boldsymbol{\lambda}}$ et $\underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_{2}^{t}\underline{\boldsymbol{\lambda}}$ pour les sous-domaines $\Omega^{(1)}$ et $\Omega^{(2)}$. L'opérateur $\underset{\sim}{\boldsymbol{B}}$ est un opérateur de trace qu'on ne détaillera pas ici mais qui joue un rôle primordial dans la restriction des efforts et des déplacements sur l'interface. On écrit également l'équation de continuité à l'interface qui assure l'équilibre global de la structure :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_{1}\underline{\boldsymbol{u}}^{(1)} + \underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_{2}\underline{\boldsymbol{u}}^{(2)} = \underline{\mathbf{0}} \tag{VIII.22}$$

En écrivant $\underline{\boldsymbol{u}}^{(1)}$ et $\underline{\boldsymbol{u}}^{(2)}$ à partir de l'équation VIII.21 que l'on introduit ensuite dans l'équation de continuité (équation VIII.22), on obtient le problème condensé à l'interface à résoudre :

$$(\sum_{s=1}^{2} B_s\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s}^{-1}\underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_{s}^{t})\underline{\boldsymbol{\lambda}} = -\sum_{s=1}^{2}\underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_{s}\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s}^{-1}\underline{\boldsymbol{f}}^{(s)} \tag{VIII.23}$$

Avec $\underset{\sim}{\boldsymbol{D}} = \sum_{s=1}^{2} B_s\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_{s}^{-1}B_s^t$ qu'on appelle la matrice du complément de Schur duale dont on va calculer l'inverse par la somme des inverses locaux comme dans la méthode primale, pour

déterminer cette fois-ci l'inconnue $\underline{\boldsymbol{\lambda}}$. Au cours du calcul FETI, on va chercher à minimiser un résidu qui est proportionnel à un saut de déplacement qui prend la forme suivante pour l'itération k du calcul :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}\underline{\boldsymbol{\lambda}}^{k} + \sum_{s=1}^{2} \underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_s \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_s^{-1} \underline{\boldsymbol{f}}^{(s)} = \sum_{s=1}^{2} \underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_s (\underline{\boldsymbol{u}}^{(s)})^k \tag{VIII.24}$$

Ce même résidu se calcule à partir des solutions des problèmes locaux de Neumann $(\underline{\boldsymbol{u}}^{s})^k$ sur chacun des sous-domaines :

$$\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_1 & 0 \\ 0 & \underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} (\underline{\boldsymbol{u}}^{(1)})^k \\ (\underline{\boldsymbol{u}}^{(2)})^k \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \underline{\boldsymbol{f}}^{(1)} + \underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_1^t \underline{\boldsymbol{\lambda}}^{k} \\ \underline{\boldsymbol{f}}^{(2)} + \underset{\sim}{\boldsymbol{B}}_2^t \underline{\boldsymbol{\lambda}}^{k} \end{Bmatrix} \tag{VIII.25}$$

On a donc finalement deux étapes dans le calcul FETI. A chaque itération, on cherche les solutions des problèmes locaux de Neumann à l'aide d'une méthode directe pour calculer le nouveau résidu/saut de déplacement, que l'on injecte dans le problème à l'interface qui se résout à l'aide d'une méthode itérative de type gradient conjugué présente dans le code ZéBuLoN. D'autres méthodes itératives peuvent être utilisées telles que les solveurs accélérés de type Krylov [Rey, 1996].

Il existe de nombreuses autres méthodes de décomposition de domaines sans recouvrement qu'on ne traite pas ici. Il existe une méthode en particulier qui combine les deux approches présentées dans ce paragraphe, primale et duale, que l'on appelle la méthode primale-duale (ou FETI-DP) [Farhat et al., 2001] qu permet, entre autres, d'utiliser des degrés de liberté différents des efforts et des déplacements comme la pression par exemple. La méthode utilisée dans la suite des calculs, implémentée dans ZeBuLoN, est la méthode FETI.

On va à présent s'intéresser à l'utilisation de cette méthode de décomposition de domaines dans le cas des élastomères chargés qui présentent d'une part une morphologie complexe mais également un fort contraste sur les propriétés électriques et élastiques entre les phases.

VIII.3 Présence d'hétérogénéités avec un fort contraste

La méthode FETI fait l'objet de nombreux travaux concernant l'étude de son champ d'application et des difficultés à surmonter dans le cas de matériaux hétérogènes fortement contrastés [Bhardwaj et al., 1998], [Gosselet et al., 2003a], [Klawonn and Rheinbach, 2006]. On va bien évidemment s'intéresser ici au cas des élastomères chargés. On distingue ici deux paragraphes en relation avec les deux étapes du calcul FETI que sont la résolution des problèmes de Neumann locaux sur chaque sous-domaines et la résolution du problème condensé à l'interface. Dans une première partie on va s'intéresser au conditionnement de la matrice du complément de Schur duale dans le cadre du problème à l'interface. La seconde partie est consacrée à la détection des modes rigides dans les problèmes locaux de Neumann qui sont, par définition, mal posés car ils peuvent ne présenter aucune ou pas suffisamment de conditions de Dirichlet.

VIII.3.1 Conditionnement de la matrice du complément de Schur duale

Le conditionnement d'une matrice $\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}$ est le rapport de sa valeur propre maximale à sa valeur propre minimale. Il décrit la sensibilité du système linéaire $\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}\underline{\boldsymbol{X}} = \underline{\boldsymbol{Y}}$ vis-à-vis d'une perturbation de $\underline{\boldsymbol{Y}}$. Un mauvais conditionnement a une forte influence lorsque, pour inverser

la matrice, on utilise une méthode de résolution itérative. Cette méthode va, par définition, accumuler les erreurs d'approximations au fur et à mesure des itérations, contrairement à un solveur direct qui inversera brutalement, en une fois, la matrice $\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}$ du système linéaire à résoudre $\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}\underline{\boldsymbol{X}} = \underline{\boldsymbol{Y}}$ et qui présente par conséquent un coût non négligeable. L'utilisation d'un solveur direct ne remettra pas en cause la convergence du calcul mais peut éventuellement altérer la précision du calcul dans le cas d'un très mauvais conditionnement.

Dans la résolution du problème condensé à l'interface, on doit inverser la matrice du complément de Shur duale $\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}$ en inversant les matrices locales sur chacun des sous-domaines (équation VIII.23). Les contributions locales s'expriment en fonction des matrices de rigidité locales de chacun des sous-domaines qu'on nomme $\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_s$. Le problème condensé à l'interface est résolu par une méthode itérative de type gradient conjugué. Sa convergence est par conséquent fortement influencée par le conditionnement de la matrice à inverser. Le bon conditionnement de la matrice $\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}$ impose le bon conditionnement des matrices locales $\underset{\sim}{\boldsymbol{K}}_s$.

Si on regarde un sous-domaine en particulier, sa matrice de rigidité associée peut présenter un mauvais conditionnement pour plusieurs raisons :

Elancement des sous-domaines

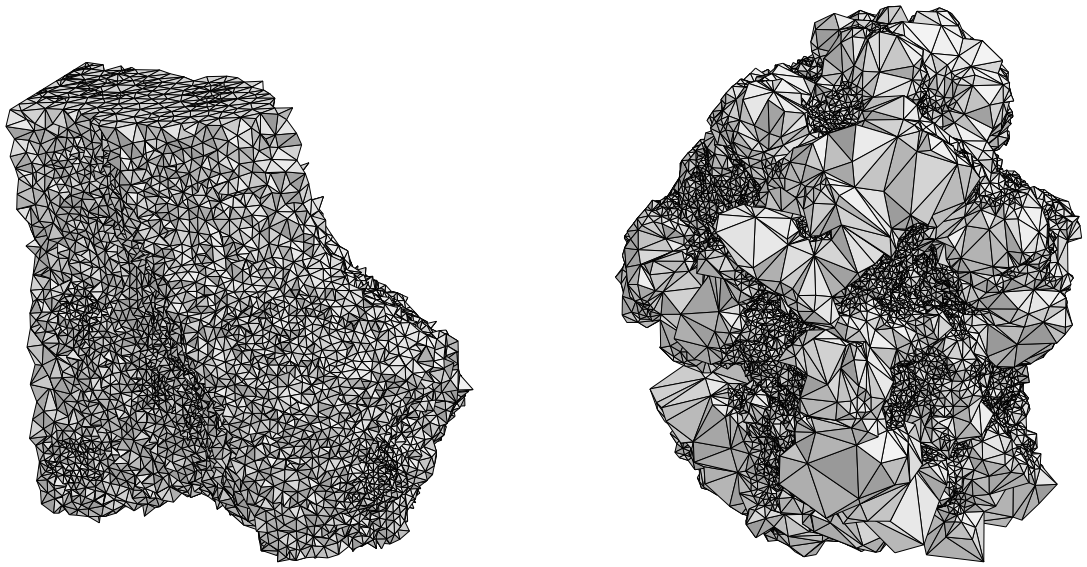
Le sous-domaine peut présenter une structure élancée qui va, certes faire diminuer la largeur de bande de la matrice à inverser et donc le coût d'inversion, mais pénaliser le conditionnement. On doit donc se prémunir, dans la phase de découpage en sous-domaines du maillage, de sous-domaines trop allongés ou aplatis. L'obtention d'un maillage en évitant la présence d'éléments trop gros, vis-à-vis d'éléments de petites tailles, peut permettre d'optimiser le facteur de forme des sous-domaines que l'on souhaite faire tendre vers un. Les figures VIII.4(a) et VIII.4(b) présentent respectivement un zoom sur une partie d'un maillage de bonne et mauvaise qualité vis-à-vis du découpage. En effet dans le second cas, le découpeur qui va devoir suivre les frontières des éléments, verra son choix de parcours de la surface de découpe restreint du fait de la présence de gros éléments.

Qualité du maillage

La présence d'éléments finis de qualité moyenne au sein du maillage peut dégrader le conditionnement d'une matrice. C'est ici que la méthodologie de maillage de microstructures exposée au chapitre précédent prend tout son sens pour assurer le bon déroulement du calcul FETI.

Contraste des propriétés physiques

Enfin un fort contraste des propriétés physiques entre les phases du matériau hétérogène peut diminuer fortement le conditionnement de la matrice. Il a été montré que, dans le cas des structures hétérogènes, la morphologie des hétérogénéités ainsi que la manière de découper en sous-domaines influencaient fortement le déroulement du calcul FETI [Gosselet et al., 2003a] [Klawonn and Rheinbach, 2006]. L'article [Gosselet et al., 2003a] présente l'exemple d'un cube hétérogène avec un contraste de 10^5 sur les modules d'Young. On fait un calcul élastique sur deux maillages se distinguant par l'emplacement des hétérogénéités au sein du cube, pour une structure en échiquier et en sandwich. Il est remarquable que le calcul FETI a tendance à converger en plus d'itérations (lorsqu'il converge) dans le cas d'une structure en sandwich qu'en échiquier. Le cas des élastomères chargés est donc, vue la complexité de la morphologie des hétérogénéités, un cas pathologique dans le calcul parallèle des structures hétérogènes avec de surcroît un fort contraste entre les phases.



(a) Maillage à privilégier. (b) Maillage à éviter.

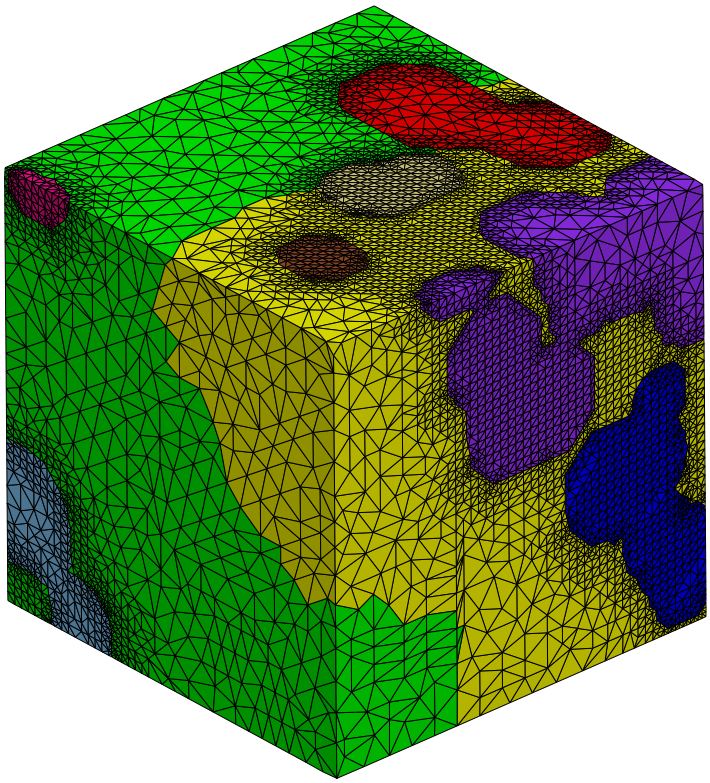
Fig. VIII.4 – Découpage d'une microstructure selon la qualité du maillage.

On a pu constater que le cas idéal pour un matériau hétérogène, était de découper le maillage en sous-domaines matériellement homogènes. Dans le cas des microstructures simulées d'élastomères chargés, on a développé un mailleur utilisant l'option `*split_by_elset` de Metis-Split qui permet de créer des sous-domaines homogènes à partir des ensembles non connexes que sont les agrégats et la matrice et qui redécoupe éventuellement ces ensembles lorsque le nombre d'éléments est supérieur à un certain seuil que l'on se fixe en fonction des machines à disposition et du calcul que l'on désire faire passer. Dans le cas présent, pour un calcul élastique linéaire, pour des machines à bi-processeurs à 8 Gigas de RAM partagée, on se fixe une limite de 200.000 éléments par processeur.

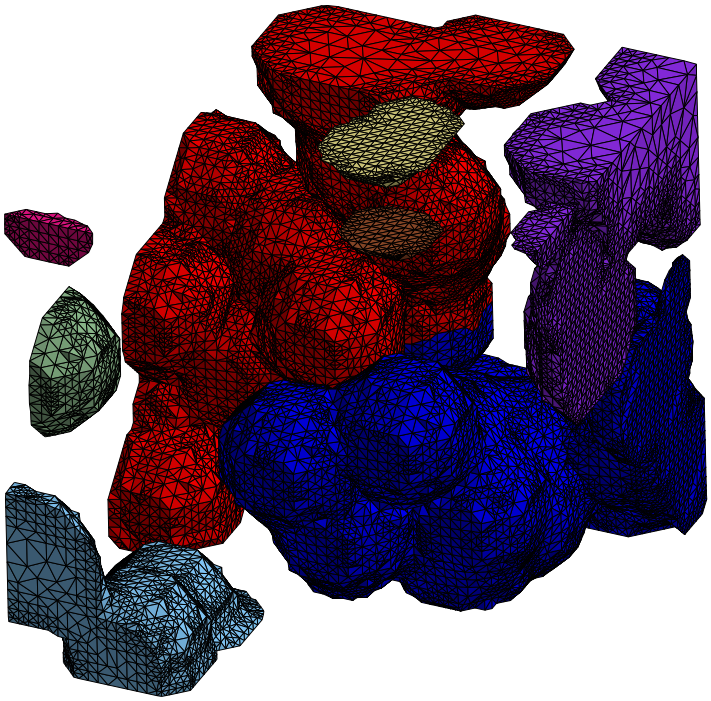
La figure VIII.5(a) présente le cas d'une microstructure d'élastomère chargé contenant huit agrégats dont un significativement plus gros qui percole entre deux faces (figure VIII.5(b)). On découpe le maillage associé selon des sous-domaines homogènes décrits par les agrégats déjà présents au sein de la microstructure et de la matrice. On obtient au minimum neuf sous-domaines (8 *agrégats* + 1 *matrice*). On a été obligé de redécouper la matrice et l'agrégat percolant dans la mesure où ils présentaient trop d'éléments et donc trop de degrés de liberté à gérer pour le calcul. Cette approche de découpage a permis de faire passer un calcul élastique avec un contraste de 10^5 sur les modules d'Young malgré la forte complexité du biphasé et le facteur de forme des sous-domaines qu'on ne maîtrise pas ici.

Cette approche présente néanmoins certains inconvénients :

- On ne minimise pas la taille du problème à l'interface par cette méthode de découpage, en terme de nombre de nœuds contenus dans l'interface, contrairement au découpeur Metis-Split. Ce qui aura un effet non négligeable sur les temps de calcul.
- Là encore, contrairement aux découpeurs de type Metis-Split ou Splitmesh, les sous-domaines créés peuvent contenir plus ou moins d'éléments avec parfois de fortes



(a) Découpage de la microstructure complète (charges et matrice).



(b) Découpage du réseau de charges.

Fig. VIII.5 – Découpage d'une microstructure avec des sous-domaines homogènes.

différences. Cela génère au final un nombre de sous-domaines bien souvent plus important que dans le cas de Metis-Split. Cela tend à allonger le temps de calcul par la mise en attente dans la communication à l'interface des solutions de certains sous-domaines par rapport à d'autres. On parle de perte d'extensibilité de la méthode de découpage vis-à-vis du calcul parallèle. La courbe VIII.6 présente un histogramme des proportions de sous-domaines (ordonnée) contenant un certain nombre d'éléments (abscisse) dans le cas du découpage par sous-domaines homogènes et dans le cas du découpage issu de Metis-Split avec onze sous-domaines. Les sous-domaines créés par Metis-Split possèdent un nombre constant d'éléments. En toute rigueur, trois sous-domaines auraient été suffisant pour la taille du maillage (732586 éléments).

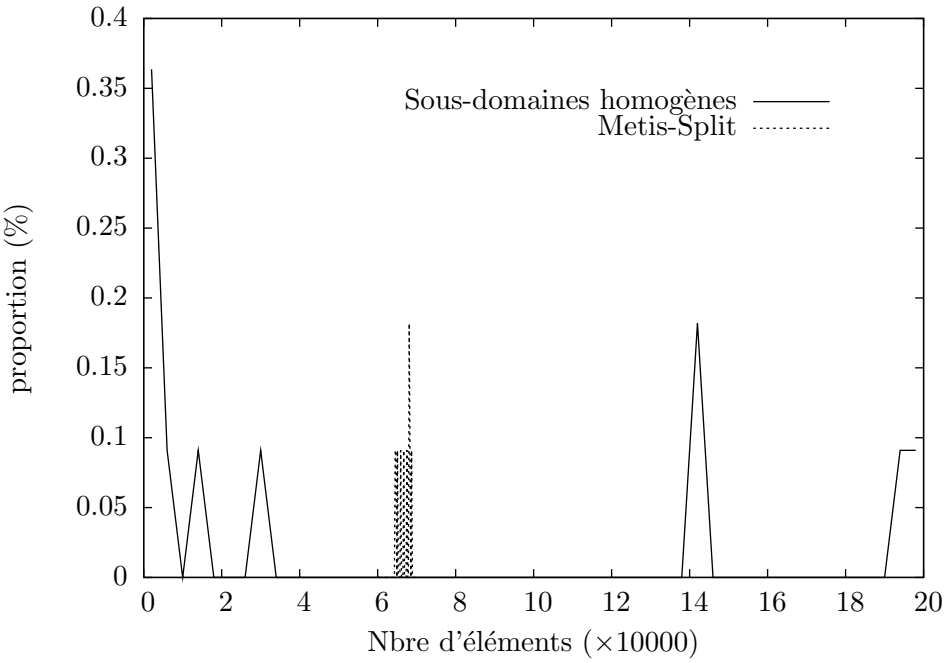


Fig. VIII.6 – Courbe de proportions de sous-domaines possédant un nombre d'éléments (abscisse) pour deux découpages.

Ce qui a empêché l'utilisation de cette méthode dans le cas présent a été le nombre trop important d'agrégats dans la microstructure, qui constitue le nombre minimum de sous-domaines dans le découpage résultant. On atteint très rapidement un nombre d'agrégats trop important, avec plus de 400 agrégats pour les simulations de 1000nm de côté.

VIII.3.2 Détection des modes rigides

On s'intéresse à présent aux problèmes locaux de Neumann sur chaque sous-domaine. Chaque problème de Neumann est résolu par une méthode directe ; auquel cas, le conditionnement de la matrice à inverser dans ce problème aura donc peu d'effet sur la convergence du calcul. Néanmoins, un autre problème, et non des moindres, concerne la position du problème. Un problème de Neumann est par définition, mal posé, car il n'y a aucune conditions de Dirichlet imposées sur le contour ce qui revient à dire que le noyau de la matrice à inverser contient d'autres vecteurs que le vecteur nul. Ce constat est vrai aussi pour les sous-domaines qui ne sont pas attachés aux bords lorsqu'on applique des conditions en déplacement aux bords de

la structure globale.

Pour que le noyau de la matrice ne contienne que le vecteur nul, il faut fixer suffisamment de degrés de liberté sur certains nœuds. Dans l'étape d'initialisation, il y a une étape dans le calcul FETI qui consiste à détecter les mouvements de corps rigides éventuels de chacun des sous-domaines et de fixer les degrés de libertés associés pour poser correctement le problème. Dans le code ZéBuLoN, le solveur « sparse_direct » permet une détection automatique des modes rigides. Cette étape peut être rendue difficile dans le cas de matériaux hétérogènes à fort contraste et dans le cas de sous-domaines fortement allongés. Là encore on confirme l'effort qui a été fait d'obtenir des maillages de qualité dans le chapitre précédent.

IL existe des préconditionneurs pour permettre de mieux conditionner le problème condensé à l'interface ou encore de permettre une meilleure initialisation du calcul FETI [Gosselet et al., 2003b]. On citera, entre autres, les préconditionneurs de type Dirichlet qui permettent de détecter plus facilement les modes rigides en prendant le problème de manière inverse. On a choisi ici d'utiliser le préconditionneur « lumped », qui est un préconditionneur allégé, n'ayant pas réussi à faire fonctionner correctement le préconditionneur de Dirichlet sur les microstructures simulées d'élastomères chargés.

VIII.4 Application aux microstructures d'élastomères chargés

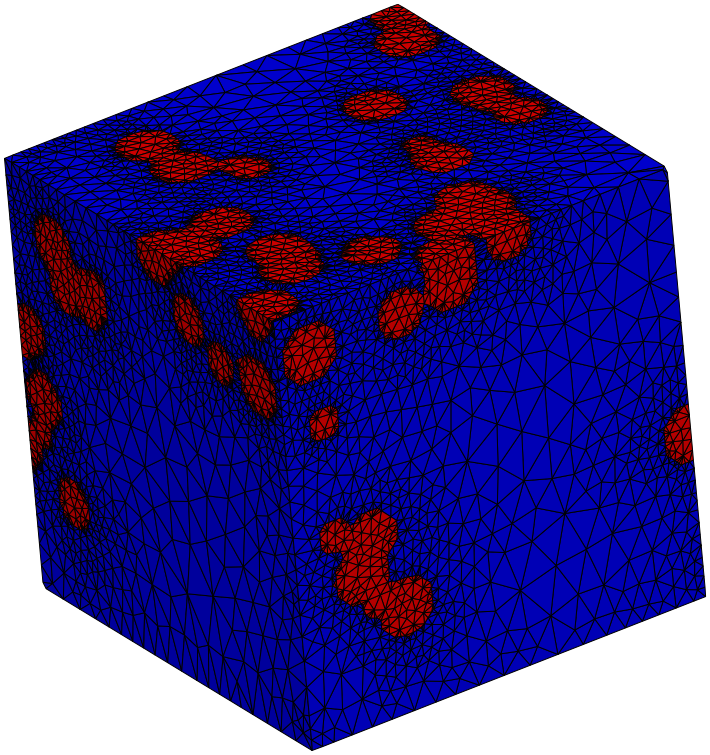
On va à présent étudier plus précisément les effets du contraste des propriétés élastiques et électriques sur le bon déroulement du calcul parallèle FETI dans le cas des microstructures simulées d'élastomères chargés. Pour cela, on choisit de travailler sur une microstructure contenant une centaine de particules (figures VIII.7(a) et VIII.7(b)).

Le maillage obtenu de cette microstructure suit la procédure mise en place dans le chapitre VII afin d'avoir un maillage de bonne qualité en vue de se prémunir au maximum des problèmes exposés au paragraphe précédent vis à vis du calcul FETI. On lui applique les quatre conditions aux limites homogènes aux bords de type mécanique (KUBC et SUBC) et électrique (UEP et UEF). Ces conditions aux limites ont été introduites au début du chapitre VI.

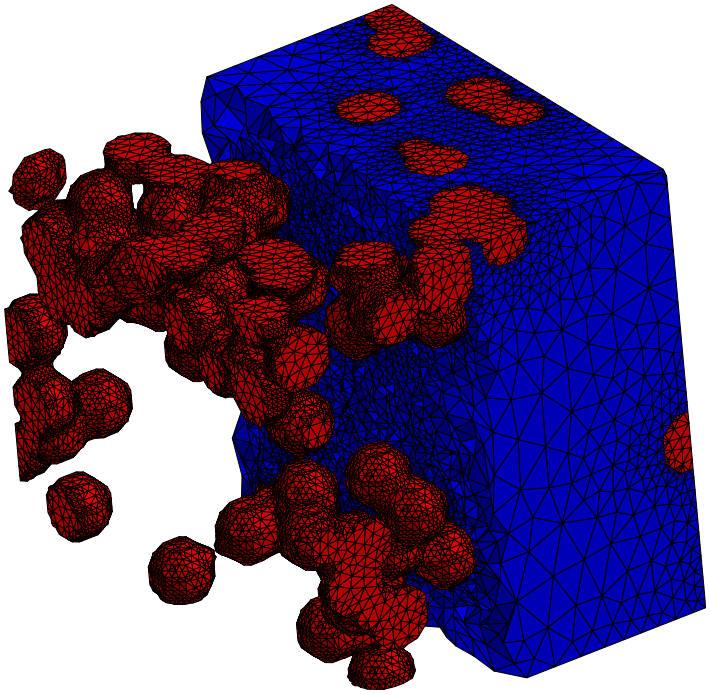
On étudie ici les effets de ces quatres conditions aux limites couplés aux forts contrastes mécanique et électrique entre phases sur le calcul FETI. Pour le matériau étudié on a un contraste réel de l'ordre de 10^5 pour le module d'Young et 10^{-18} sur la conductivité électrique. Pour cette étude, on choisit de décomposer le problème en quatre sous-domaines (figure VIII.4) ; tous les sous-domaines sont alors attachés aux bords de la structure.

VIII.4.1 Influence des conditions aux limites et du contraste sur l'erreur du calcul FETI

On met ici en évidence l'influence des conditions aux limites et du contraste mécanique (E_{NC}/E_M) sur la convergence du calcul FETI. On regarde plus précisément la valeur prise par le résidu au cours du calcul et ce, pour chaque condition aux limites mécanique (KUBC et SUBC). On choisit de solliciter la microstructure selon un chargement de cisaillement. Pour la condition cinématique (respectivement statique) toutes les composantes du tenseur des déformations (respectivement du tenseur des contraintes) sont nulles excepté la composante



(a) Maillage de la microstructure.



(b) Mise en évidence du réseau de charges.

Fig. VIII.7 – Microstructure choisie pour l'étude de l'influence du contraste et des conditions limites sur la convergence du calcul FETI - simulations d'une centaine de particules.

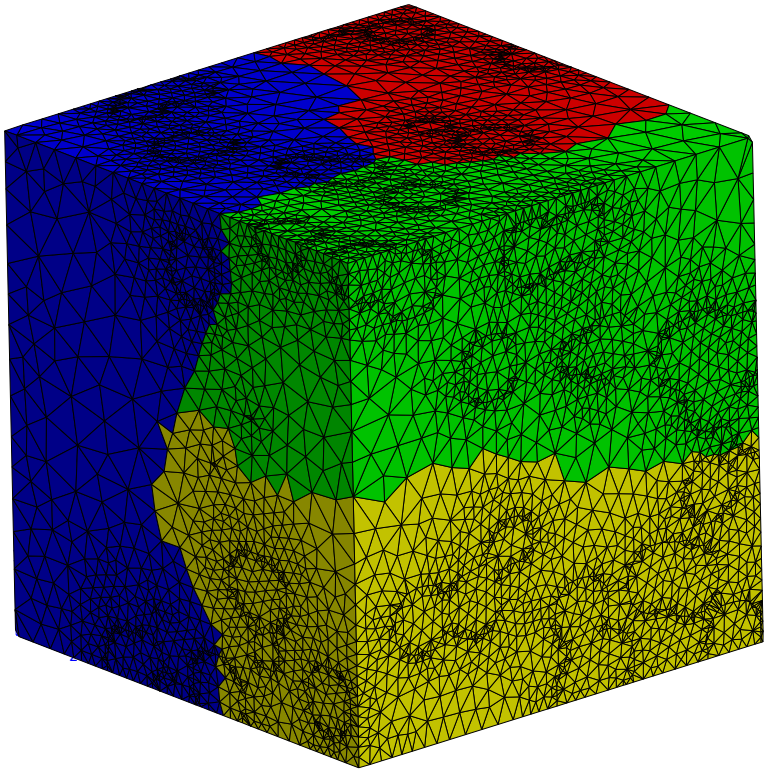
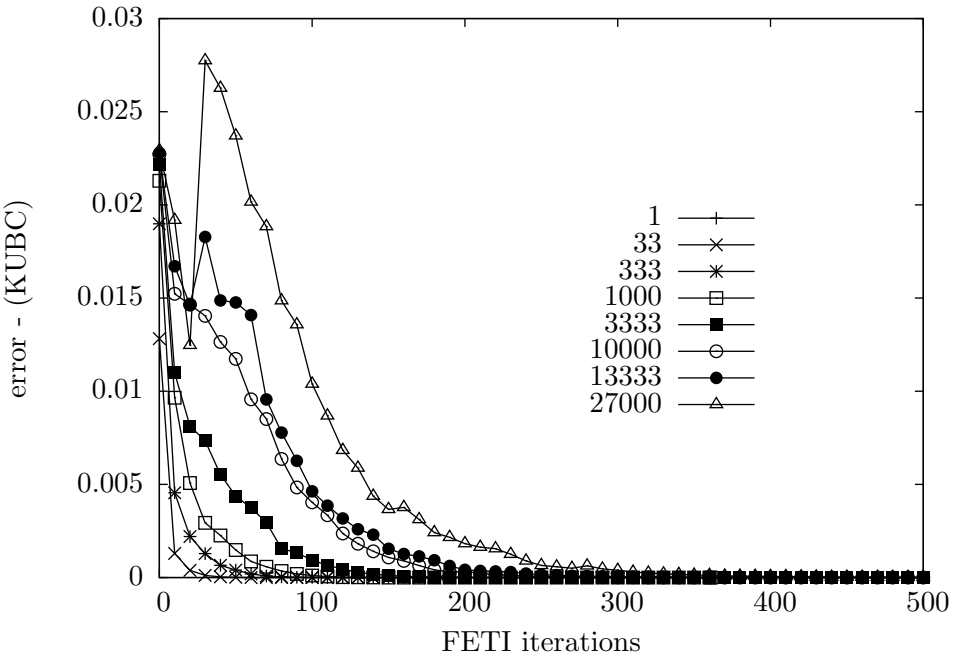


Fig. VIII.8 – Microstructure choisie pour l'étude de l'influence du contraste et des conditions aux limites sur la convergence du calcul FETI - simulations d'une centaine de particules.

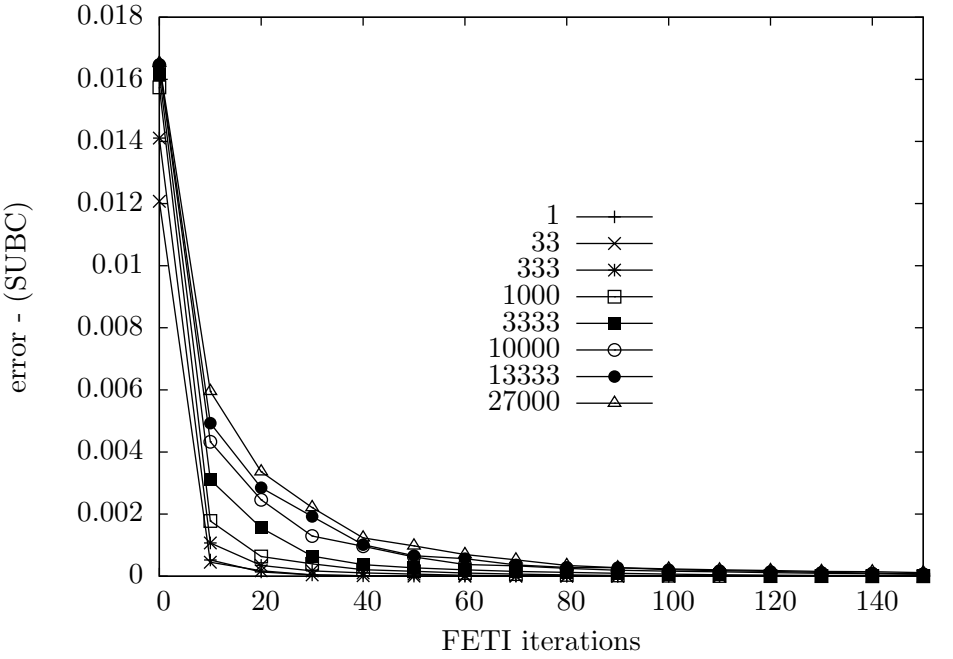
E_{12} qui vaut 0.05 (respectivement Σ_{12} qui vaut 0.01).

On trace l'évolution de l'erreur FETI (ou résidu), correspondant au saut de déplacement Δu entre les sous-domaines, normé par le saut initial, en fonction du nombre d'itérations du calcul parallèle (figures VIII.9(a) et VIII.9(b)).

On note d'une manière générale que, quel que soit le type de conditions aux limites, plus le contraste entre les charges et la matrice est important plus le nombre d'itérations augmente. Pour de faibles contrastes, le calcul en condition cinématique tend à converger plus rapidement que celui en condition statique. Néanmoins pour de plus grands contrastes la tendance s'inverse, le calcul statique converge plus rapidement. L'initialisation FETI tend à mieux se comporter dans le cas du calcul cinématique dans la mesure où tous les problèmes locaux associés aux sous-domaines sont correctement posés du fait des conditions en déplacement sur les nœuds de la surface.



(a) Condition cinématique (KUBC).



(b) Condition statique (SUBC).

Fig. VIII.9 – Étude de l'influence des conditions aux limites et du contraste des propriétés élastiques sur la convergence du calcul FETI.

VIII.4.2 Influence des conditions aux limites et du contraste sur les propriétés apparentes

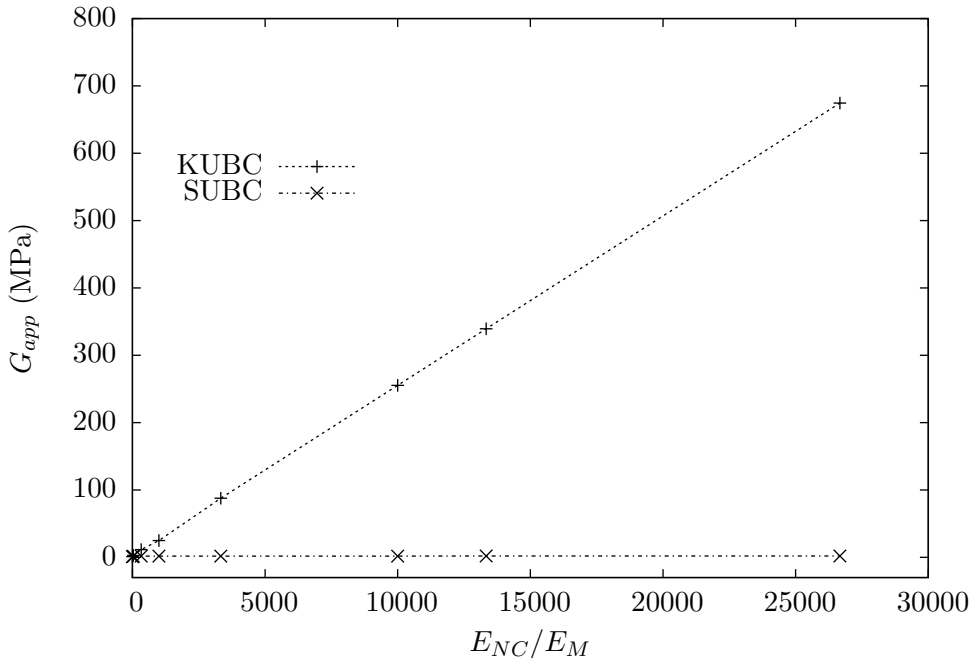
On cherche ici à mettre en évidence l'influence des conditions aux limites mécanique et électrique et du contraste des propriétés physiques entre les phases sur la solution apparente obtenue par le calcul FETI. Pour le calcul mécanique on sollicite la microstructure comme précédement afin de récupérer la composante C_{44} qui vaut $2G_{app}$ avec G_{app} qui correspond au module de cisaillement apparent de la microstructure simulée ici étudiée.

La figure VIII.10(a) présente l'évolution du module apparent en fonction du contraste sur le module d'Young et ce pour les deux conditions aux limites. La valeur prise par le calcul cinématique tend à augmenter linéairement avec le contraste. En effet le volume est surcontraint aux bords car on force tous les nœuds des faces à se déplacer de la même quantité. Le rapport surface sur volume de la simulation étant plus significatif pour les petits volumes, sous-entendu pour des volumes de taille inférieure au Volume Élémentaire Représentatif, les effets de bords sont plus remarquables. Si on regarde plus précisément l'évolution du module apparent obtenu pour les conditions statiques, en zoomant sur la courbe (figure VIII.10(b)) on remarque un palier atteint pour un contraste de 5000 sur les modules d'Young entre les charges et la matrice.

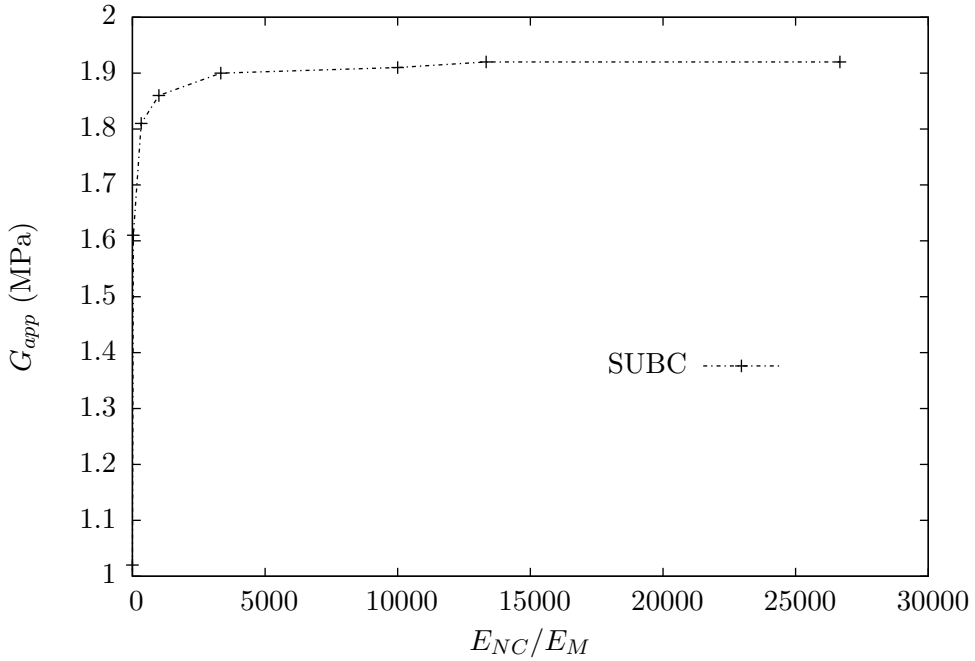
Cette dernière remarque est forte intéressante car on sait que les problèmes rencontrés liés au fort contraste, entre autres la détection des modes rigides, seront plus problématiques dans le cas des conditions statiques pour lesquelles tous les sous-domaines seront mécaniquement mal posés (problème de Neumann). On décide donc dans la suite des calculs de considérer un contraste entre phases suffisant de 5000 pour les conditions statiques.

Concernant les calculs d'électricité, pour la condition en potentiel imposé (respectivement en flux imposé) toutes les composantes du vecteur gradient de potentiel (respectivement du vecteur flux) sont nulles excepté la composante $\underline{\boldsymbol{\nabla\Phi}}_1$ qui vaut 1.0 (respectivement $\underline{\boldsymbol{J}}_1$ qui vaut 1.0). On récupère ainsi la conductivité électrique apparente $(\lambda_{elec})_{11}$. Le contraste entre les conductivités électriques, qui est de 10^{-18}, n'a, de toute évidence, aucun sens dans la mesure où on est en dessous de la précision machine qui est de l'ordre de 10^{-16}. Il faut chercher un contraste cohérent sur lequel s'appuyer pour la suite des calculs de microstructures.

On décide de diminuer la conductivité du noir de carbone dans la mesure où, expérimentalement, on a pu remarquer dans la première partie du mémoire, dans le chapitre II, que la conductivité électrique effective du matériau tendait vers celle de la matrice. La figure VIII.11(a) présente l'évolution de la conductivité électrique apparente en fonction de la conductivité du noir de carbone constituant les charges. La valeur associée au calcul en potentiel imposé ne cesse de diminuer quand la conductivité du noir de carbone diminue. En effet, là encore, on surcontraint le système aux bords avec ce genre de conditions aux limites. La valeur prise dans le cas du calcul à flux imposé montre un palier sur la figure VIII.11(b) au-delà d'une conductivité électrique des charges de 10^{-5},10^{-6}. On décide de choisir une conductivité électrique de 10^{-5} pour la suite des calculs de microstructures par éléments finis.

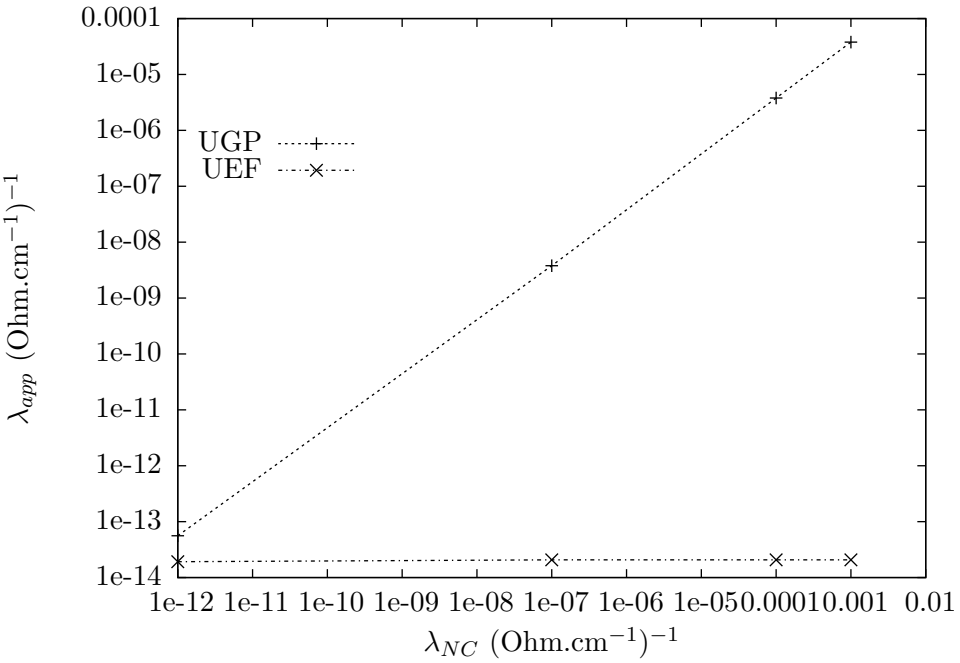


(a) Conditions cinématique (KUBC) et statique (SUBC).

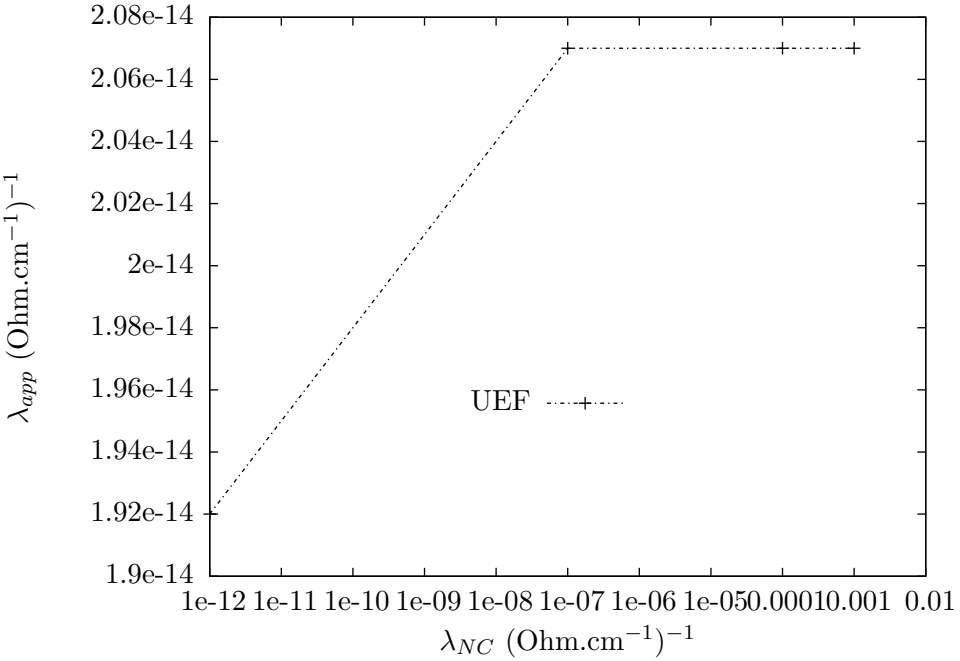


(b) Condition statique (SUBC).

Fig. VIII.10 – Étude de l'influence des conditions aux limites et du contraste des propriétés élastiques sur le module de cisaillement apparent obtenu par le calcul FETI.



(a) Conditions en potentiel (UEP) et flux (UEF) imposé .



(b) Condition en flux imposé (UEF).

Fig. VIII.11 – Étude de l'influence des conditions aux limites et du contraste des propriétés électriques sur la conductivité électrique apparente obtenue par le calcul FETI.

Conclusion

Ce chapitre a permis de poser les briques du calcul parallèle pour les matériaux hétèrogènes fortement contrastés. Sans avoir l'ambition de décrire dans les détails les fondements du calcul parallèle, on a cherché davantage à comprendre les relations de cause à effet du contraste et de la géométrie des phases, à travers le maillage, dans le but de faire converger des calculs de microstructures d'élastomères chargés.

Ce chapitre ainsi que le précédent sur le maillage de microstructures constituent une base solide pour affronter le chapitre suivant dans lequel on va chercher à estimer les propriétés apparentes et effectives d'un des élastomères chargés de l'étude par une approche statistique [Matheron, 1971], [Matheron, 1975] [Kanit et al., 2003]. On va pour cela faire croître la taille des simulations afin de mettre en évidence la dispersion des résultats et estimer une taille de Volume Elémentaire Représentatif.

Chapitre -IX-

Calcul des propriétés apparentes et effectives d'un élastomère chargé

Dans ce chapitre, on va chercher à estimer, par des calculs par éléments finis, les propriétés physiques et mécaniques d'un des élastomères chargés de l'étude. On va pour cela s'appuyer fortement sur les deux chapitres précédents traitant du maillage et du calcul parallèle de microstructures. On cherche plus précisément à déterminer une taille du Volume Elémentaire Représentatif par une méthode statistique et numérique qui a été évoquée et mise en œuvre dans de nombreux travaux [Kanit et al., 2003].

On axe l'étude de détermination de Volume Elémentaire Représentatif sur la conductivité électrique et le module de cisaillement. On applique cette étude au mélange de la série B (10mn de mélangeage) chargé à 14% de noir de carbone. On jugera de la pertinence des résultats en confrontant les propriétés obtenues aux données expérimentales (Chapitre II).

Contents

IX.1 Estimation des propriétés effectives **184**
- IX.1.1 Volume Elementaire Représentatif 184
- IX.1.2 Stratégie de calcul 185
- IX.1.3 Résultats du module de cisaillement et de la conductivité électrique 189

IX.2 Estimation de la portée intégrale et taille de VER **200**
- IX.2.1 Principe 200
- IX.2.2 Estimation de la portée intégrale 201

IX.3 Analyse des champs locaux **204**

IX.1 Estimation des propriétés effectives

IX.1.1 Volume Elementaire Représentatif

a) Définition

Un Volume Elémentaire Représentatif, encore appelé VER, est un volume qui, comme son nom l'indique, est représentatif c'est-à-dire qu'il permet de déterminer une grandeur géométrique, mécanique ou physique macroscopique. Par exemple un volume peut être représentatif du point de vue morphologique pour la fraction volumique mais pas du point de vue mécanique pour le module d'Young. On définit donc toujours un VER pour une grandeur spécifique.
On détermine les propriétés effectives d'un matériau hétérogène en moyennant les champs locaux sur un volume de taille supérieure ou égale à celle du VER minimal. On calcule en fait les propriétés du matériau homogène équivalent qui prend en compte les interactions entre les phases ainsi que les contributions de chacune d'elles au sein du matériau hétérogène. Le Volume Elémentaire Représentatif doit satisfaire principalement trois critères :

- Les propriétés du VER doivent être indépendantes de l'endroit du matériau prélevé (homogénéité statistique supposée).
- La taille du VER doit être suffisamment grande pour décrire le comportement macroscopique.
- En pratique, un tel volume sera pris de dimension minimale de facon à réduire l'effort numérique nécessaire à la détermination des propriétés macroscopiques.

b) Estimation des propriétés effectives par une approche statistique

Quand on ne connaît pas la taille de ce volume pour la grandeur Z dont on cherche à obtenir la valeur effective, on peut être amené à utiliser une approche de type Monte-Carlo [Terada et al., 1998], [Kanit et al., 2003], [Lachihab, 2004]. Cette approche consiste à estimer la moyenne empirique, ou espérance $E(Z_N)$ (équation IX.1) d'une grandeur mesurée sur N réalisations indépendantes qui constituent un échantillon. Les grandeurs mesurées sur les réalisations sont des réponses apparentes. C'est en calculant la moyenne empirique sur un échantillon suffisamment grand et des volumes pas trop petits qu'on peut espérer estimer la valeur effective de la grandeur Z. En augmentant le nombre de réalisations de l'échantillon, on fait diminuer l'écart type σ_{Z_N} de la grandeur moyenne estimée. On calcule l'écart type en utilisant l'expression de la variance :

$$E(Z_N) = \overline{Z_N} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} Z_i \tag{IX.1}$$

$$\sigma^2_{Z_N} = E[(Z - E(Z_N))^2] \tag{IX.2}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(Z_i - \overline{Z_N})^2 \tag{IX.3}$$

En augmentant la taille des volumes considérés, on espère diminuer l'écart-type ou la variance de la moyenne jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle pour des volumes de tailles supérieures au VER minimal et pour lesquels une seule réalisation doit théoriquement suffire. A partir de cette méthode, [Kanit et al., 2003] ont proposé d'utiliser la portée intégrale [Matheron, 1975] (paragraphe IX.2) pour estimer la variance de l'écart type de la valeur

moyenne estimée et d'en déduire le nombre de réalisations indépendantes nécessaires pour estimer la valeur effective à une erreur près ϵ_r :

$$\epsilon_r = 1.96 \frac{\sigma_{Z_N}}{\overline{Z_N}\sqrt{N}} \tag{IX.4}$$

En effet quand N, le nombre de réalisations, tend vers l'infini, la moyenne $E(Z_N)$ appartient à l'intervalle $[\overline{Z_N}(1-\epsilon_r), \overline{Z_N}(1+\epsilon_r)]$.

Dans le cas présent, on va appliquer cette méthode statistique aux microstructures simulées de l'élastomère de la série B chargée à 14%.

IX.1.2 Stratégie de calcul

Le maillage et le calcul parallèle de microstructures sont des opérations coûteuses en temps. Par conséquent on a fait le choix de ne pas chercher à tout prix, comme la méthode Monte-Carlo l'exige, à estimer la moyenne empirique des propriétés en faisant un grand nombre de réalisations. Pour des raisons pratiques, le nombre de réalisations sera limité à deux ou trois réalisations.
De plus on décide de se pencher sur trois tailles de réalisations de microstructures, avec des cubes de 600, 800 et enfin 1000nm de longueur d'arête. On rappelle que les images MET présentées dans les deux premières parties du mémoire et sur lesquelles on a identifié le modèle morphologique du mélange $B14\%$, sont des images de 1500nm de côté.

Pour résumer, l'étude statistique porte sur trois tailles de microstructures du mélange $B14$ avec pour chacune d'elles deux réalisations indépendantes. On a donc finalement au total six réalisations et donc six maillages de microstructures.

a) Calculs à effectuer

La figure IX.1 présente de manière schématique le plan de calculs adopté pour cette étude de VER, pour chaque réalisation de microstructure. Ce schéma indique plus précisément le nombre de calculs à effectuer par réalisation. Chaque brique représente un calcul à effectuer.

L'axe défini en bleu indique les quatre conditions aux limites homogènes au contour envisagées et définies dans le chapitre VI. On a les conditions mécaniques en conditions statiques (SUBC) et cinématiques (KUBC) et les conditions électriques en flux (UEF) et potentiel imposé (UEP).
L'axe en gris indique les trois directions de sollicitation prévues pour chaque condition aux limites. Pour les conditions mécaniques, on sollicite la microstructure en cisaillement simple dans les directions xy, xz et yz successivement. Pour les conditions électriques, on impose un flux ou un gradient de potentiel dans les directions x, y et z successivement. On fera la moyenne des valeurs trouvées dans les trois directions afin de mettre en évidence un éventuel effet d'anisotropie de chaque réalisation.
Enfin, le troisième axe en rouge indique la valeur du module d'Young du noir de carbone constituant les charges. On souhaite ainsi étudier l'effet du contraste mécanique. Pour cela on calculera par éléments finis le module de cisaillement apparent de chaque réalisation avec le module d'Young fourni par la société Michelin qui vaut 80000MPa et un module plus petit qu'on fixe à 3000MPa.

Concernant les conditions aux limites envisagées ici, il a été montré que les conditions aux limites périodiques permettaient d'atteindre plus rapidement, c'est-à-dire pour des volumes

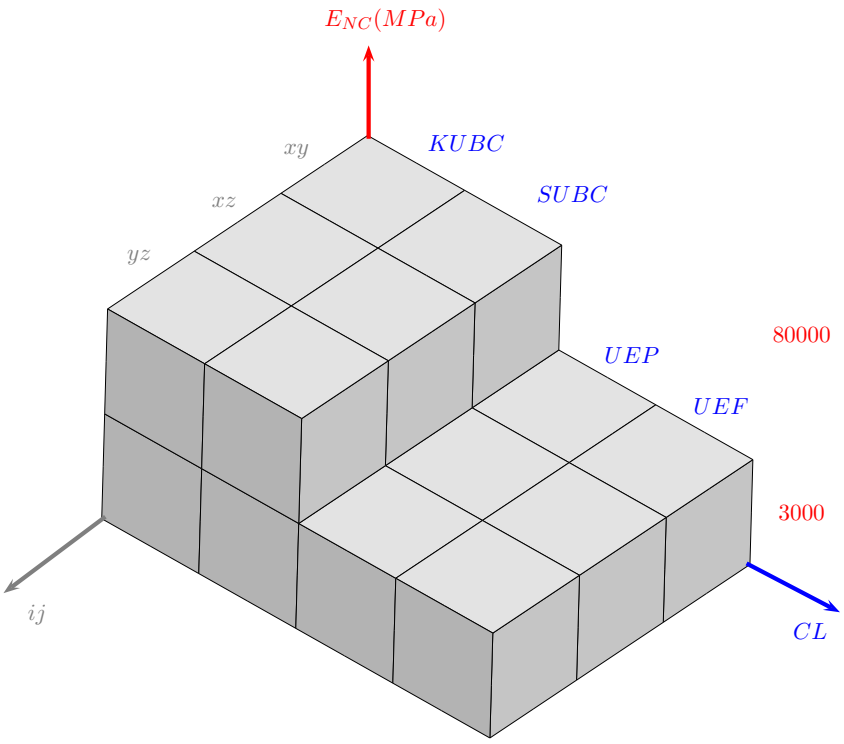


Fig. IX.1 – Schéma des calculs à effectuer pour chaque réalisation de microstructure.

de plus petites tailles, les propriétés effectives de matériaux hétérogènes à structure aléatoire [Kanit et al., 2003], [Lachihab, 2004].

Ce genre de calcul impose, comme on a pu le souligner dans le chapitre VI, la périodicité de la microstructure en surface, mais surtout la périodicité du maillage. La méthode de périodisation de maillage de surface mise en place dans le chapitre VI pour la cellule élémentaire périodique, ne peut pas être utilisée telle quelle, dans le cas présent. Il a été impossible de réaliser des maillages périodiques sur ces microstructures aléatoires.

b) Comportement mécanique de la matrice

La question de l'incompressibilité de la matrice n'a pas encore été abordée. En effet, la matrice possède un coefficient de Poisson de 0.49883 ce qui correspond à un module de compressibilité de 3000MPa. Le chapitre VI, sur le calcul de microstructures sur cellule élémentaire périodique, a montré qu'un tel comportement devait suggérer fortement l'utilisation d'éléments finis adaptés. Sans un minimum de précaution, on a tendance à rigidifier la microstructure en créant des phénomènes de verrouillage où certains déplacements sont bloqués.

On avait conclu dans le chapitre VI que seuls les éléments quadratiques ou à formulation cinématique enrichie, par l'utilisation de fonctions bulles, pouvaient permettre de palier à ce problème. Les éléments quadratiques ne peuvent pas être utilisés ici dans la mesure où les maillages sont de tailles rapidement trop conséquentes. On pourrait imaginer utiliser des fonctions bulles, mais il faut pour cela revoir la méthode de décomposition de domaines. En effet, l'utilisation d'une méthode FETI à deux champs [Farhat et al., 2000] ou d'une méthode

hybride [Gosselet et al., 2002] est nécessaire pour permettre d'ajouter, en plus des efforts et des déplacements, la pression comme degré de liberté sur l'interface.

On rappelle qu'on cherche à estimer le module de cisaillement effectif des microstructures simulées du mélange $B14\%$ afin de le comparer à la valeur obtenue expérimentalement dans la première partie du mémoire (Chapitre II). On reprend la microstructure utilisée dans le chapitre précédent (Chapitre VIII) et contenant une centaine de particules. On calcule le module de cisaillement apparent de cette microstructure en faisant varier le coefficient de Poisson de la matrice élastomère de 0.49 à 0.49999. On conserve les éléments tétraédriques linéaires obtenus à l'issue de la procédure de maillage (Chapitre VII).

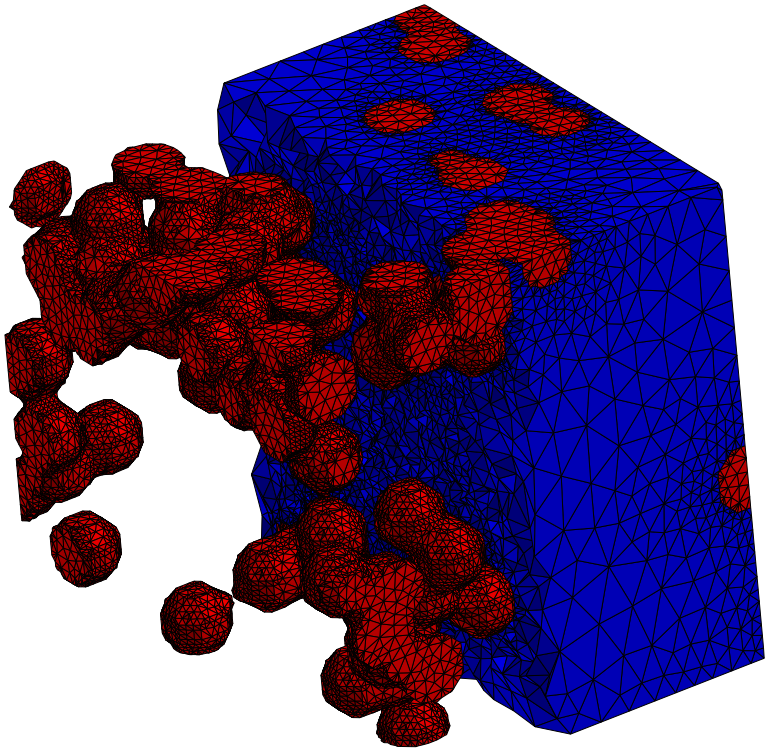


Fig. IX.2 – Microstructure choisie pour l'étude de l'influence du coefficient de Poisson sur le module de cisaillement apparent - simulation d'une centaine de particules.

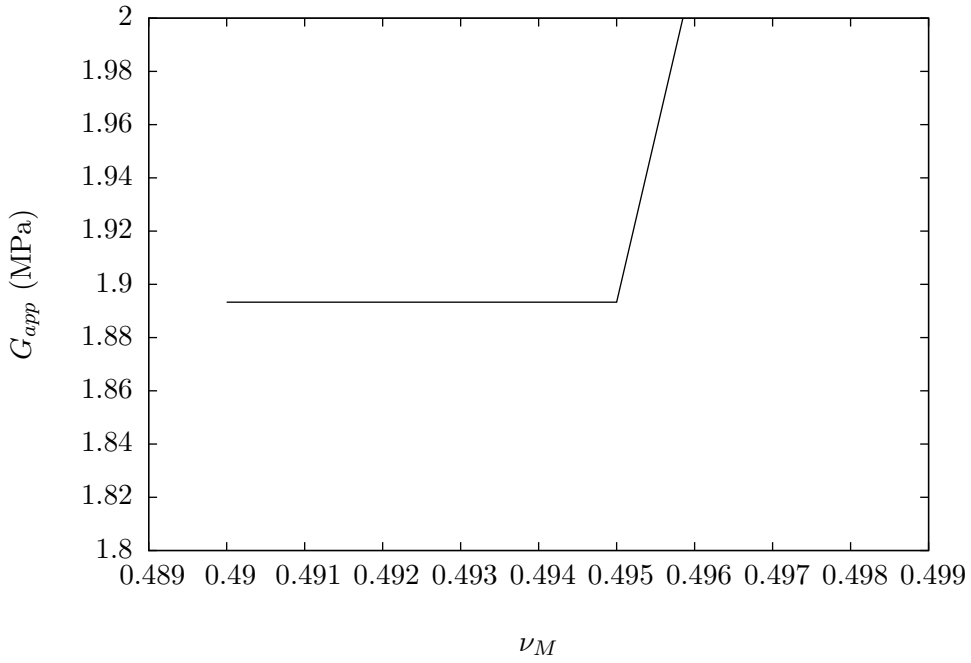


Fig. IX.3 – Évolution du module de cisaillement apparent en fonction du coefficient de Poisson de la matrice élastomère.

La figure IX.3 présente l'évolution du module de cisaillement apparent en fonction du coefficient de Poisson. On note que le module apparent reste approximativement constant dans cette gamme de coefficients de Poisson, ce qui est d'ailleurs en accord avec la valeur de la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure qui, elle non plus, ne varie pas significativement avec la compressibilité de la matrice dans ces gammes de valeurs.
Le module de cisaillement apparent augmente pour des valeurs supérieures à 0.498 en raison des phénomènes de verrouillage locaux dans le maillage.

On peut donc, sans trop d'erreur sur l'estimation du module de cisaillement effectif, simplifier le problème de mécanique en choisissant un coefficient de Poisson égale à 0.49 pour la suite des calculs. Il n'en va pas de même pour le calcul du module de compressibilité effectif, bien évidemment.

IX.1.3 Résultats du module de cisaillement et de la conductivité électrique

a) Caractéristiques des simulations

Pour chaque taille de simulation, on définit, pour chaque réalisation de microstructure, la fraction volumique de charges de noir de carbone dans la simulation, le nombre d'agrégats ainsi que le nombre de particules (tableaux IX.1, IX.2 et IX.3). La fraction volumique de charges se calcule sur le maillage éléments finis à l'aide d'un post-processing dans ZéBuLoN. On ajoute dans chaque tableau, pour chaque réalisation une indication sur la percolation du réseau de charges. La réalisation percole lorsqu'une partie du réseau de charges est continu entre deux faces, formant alors un agrégat, selon l'axe x, y ou z.
On fournit également, pour chaque réalisation, le nombre de nœuds contenus dans le maillage ainsi que le nombre de sous-domaines générés pour la résolution du calcul parallèle.

$L = 600$nm	Vv_{NC} (%)	$N_{agregats}$	$N_{particules}$	PERCOLATION	$N_{nœuds}$	N_{ssd}
Réalisation 1	0.16	139	1364	NON	835786	21
Réalisation 2	0.21	107	1311	OUI	740452	19

Tab. IX.1 – Caractéristiques des réalisations de microstructures pour des simulations de 600nm de côté.

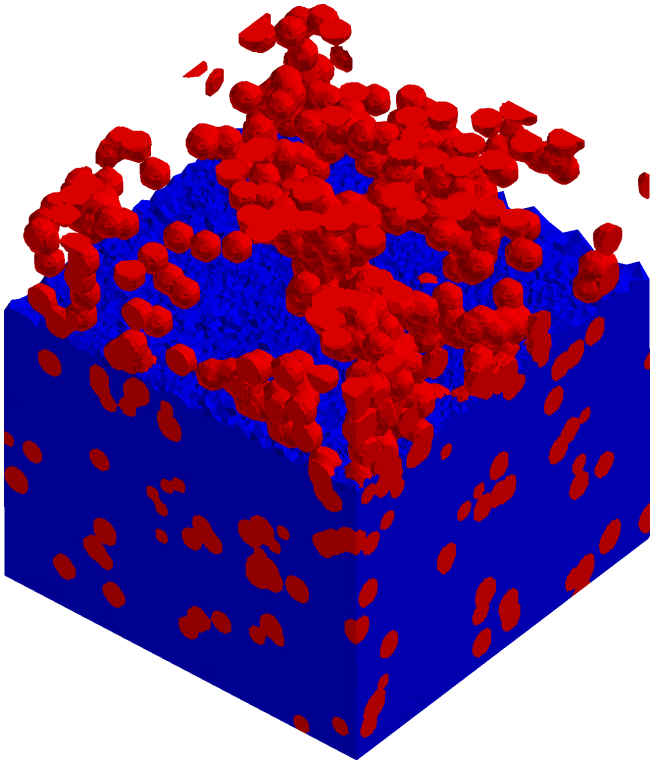
$L = 800$nm	Vv_{NC} (%)	$N_{agregats}$	$N_{particules}$	PERCOLATION	$N_{nœuds}$	N_{ssd}
Réalisation 1	0.147	255	2203	NON	1046040	22
Réalisation 2	0.153	257	2241	NON	1214042	25

Tab. IX.2 – Caractéristiques des réalisations de microstructures pour des simulations de 800nm de côté.

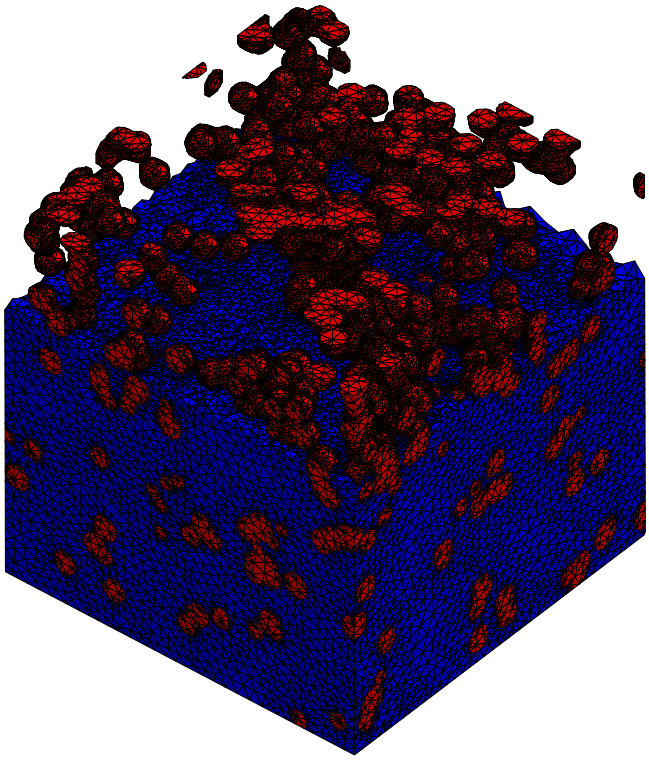
$L = 1000$nm	Vv_{NC} (%)	$N_{agregats}$	$N_{particules}$	PERCOLATION	$N_{nœuds}$	N_{ssd}
Réalisation 1	0.13	443	3951	NON	1493004	30
Réalisation 2	0.149	309	4061	NON	1412997	29

Tab. IX.3 – Caractéristiques des réalisations de microstructures pour des simulations de 1000nm de côté.

Pour chaque taille de simulation, on propose un exemple de réalisation avec la simulation et le maillage associé (figures IX.4, IX.5 et IX.6)

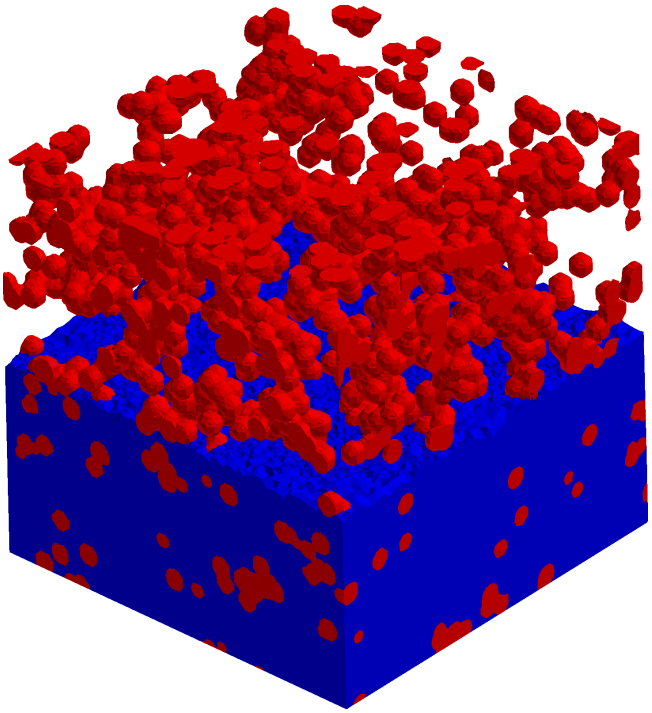


(a) Simulation.

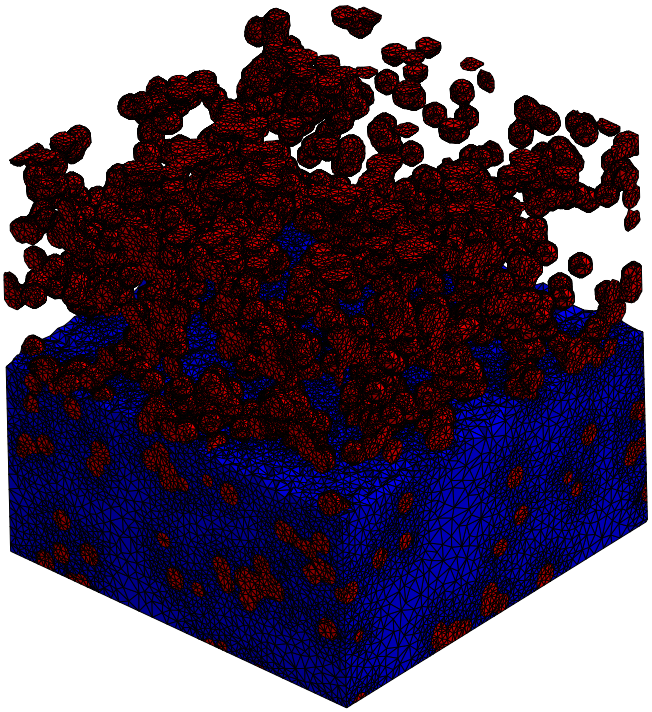


(b) Maillage.

Fig. IX.4 – Exemple de réalisation d'une microstructure de 600nm de côté.

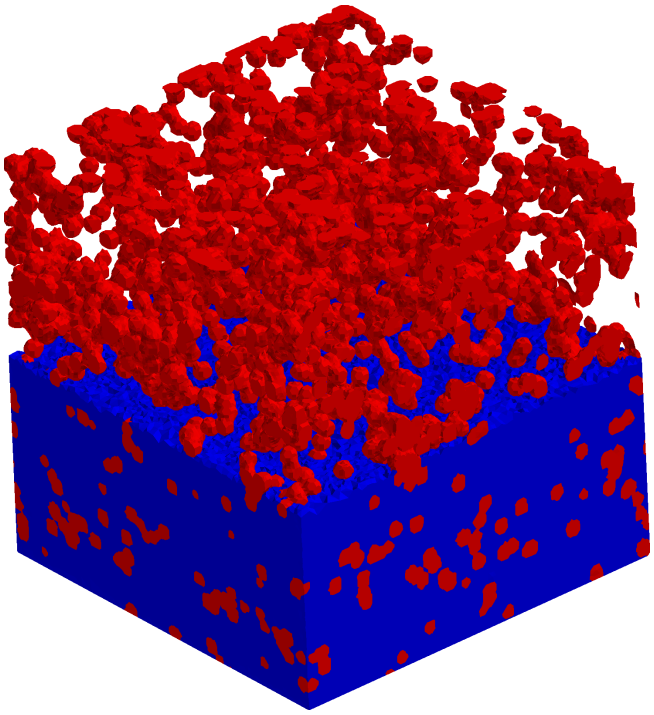


(a) Simulation.

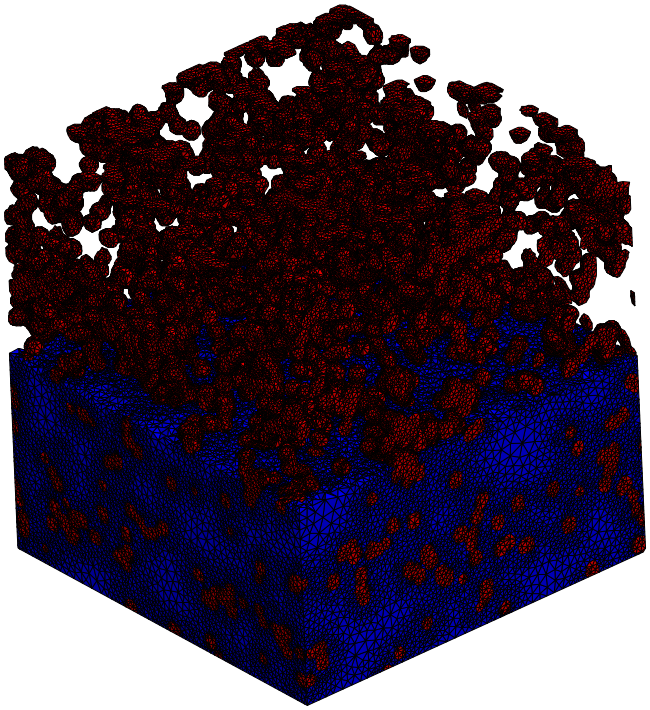


(b) Maillage.

Fig. IX.5 – Exemple de réalisation d'une microstructure de 800nm de côté.



(a) Simulation.



(b) Maillage.

Fig. IX.6 – Exemple de réalisation d'une microstructure de 1000nm de côté.

b) Module de cisaillement apparent

On trace l'évolution du module de cisaillement en fonction de la taille de la microstructure simulée. La taille de la microstructure est choisie comme la longueur en nanomètres du cube simulé (L). Le module de cisaillement obtenu est la moyenne sur les deux réalisations et dans les trois directions de sollicitation. On indique également les barres d'erreur associées.
La courbe IX.8(a) présente le cas avec un module d'Young pour le noir de carbone de 3000MPa. La courbe IX.8(b) présente le cas avec un module d'Young pour le noir de carbone de 80000MPa.

L'ensemble des résultats intermédiaires pour l'obtention des modules moyens (par réalisation et par direction de sollicitation) est rassemblé dans les tableaux IX.4 et IX.5 respectivement pour un module d'Young pour le noir de carbone de 3000MPa et 80000MPa.

$L = 600$nm		Réalisation 1	Réalisation 2
G_{KUBC} (MPa)	xy	20.36	32.59
	yz	19.40	28.32
	xz	18.06	28.66
G_{SUBC} (MPa)	xy	2.45	3.00
	yz	2.51	2.99
	xz	2.32	3.01
$L = 800$nm		Réalisation 1	Réalisation 2
G_{KUBC} (MPa)	xy	13.72	16.51
	yz	15.91	14.81
	xz	14.53	15.47
G_{SUBC} (MPa)	xy	2.33	2.63
	yz	2.58	2.36
	xz	2.45	2.60
$L = 1000$nm		Réalisation 1	Réalisation 2
G_{KUBC} (MPa)	xy	11.52	12.18
	yz	12.31	11.84
	xz	12.43	12.1
G_{SUBC} (MPa)	xy	2.39	2.5
	yz	2.6	2.38
	xz	2.71	2.44

Tab. IX.4 – Modules de cisaillement apparents obtenus pour chaque réalisation et chaque condition aux limites dans les trois directions de sollicitation - $E_{NC} = 3000$MPa.

On constate, sur les figures IX.8(a) et IX.8(b), un écart important entre les bornes KUBC et SUBC et ce pour les deux modules d'Young du noir de carbone ($E_{NC} = 3000$MPa et $E_{NC} = 80000$MPa). En général la borne KUBC diminue avec la taille du volume et la borne SUBC augmente. Ici, la borne SUBC a tendance à décroitre, ce qui peut s'expliquer par un manque de réalisations dans le calcul de la moyenne.

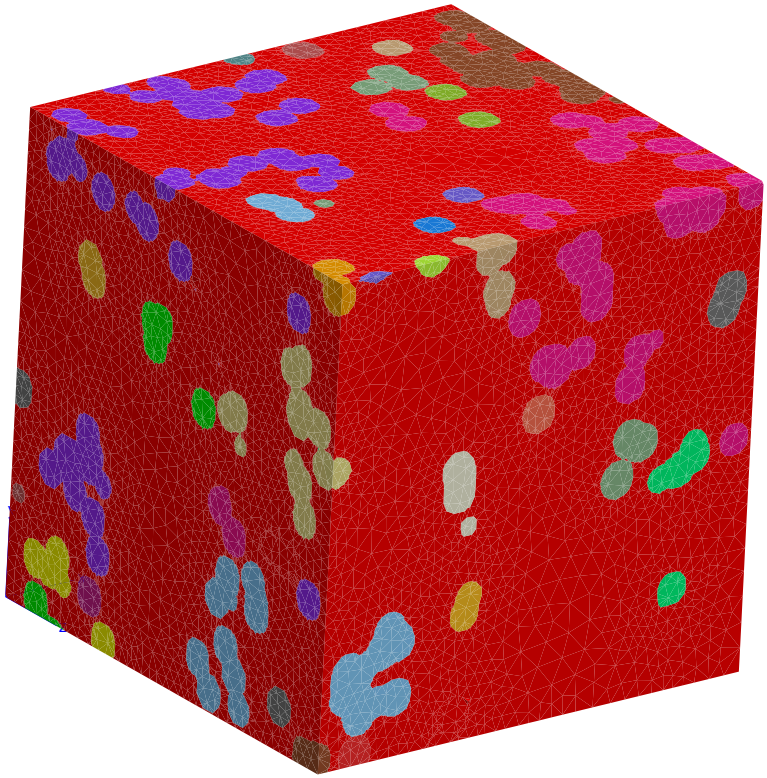
$L = 600$nm		Réalisation 1	Réalisation 2
G_{KUBC} (MPa)	xy	438.82	722.84
	yz	417.50	635.02
	xz	385.05	622.92
G_{SUBC} (MPa)	xy	2.97	3.50
	yz	2.98	3.49
	xz	3.00	3.67
$L = 800$nm		Réalisation 1	Réalisation 2
G_{KUBC} (MPa)	xy	264.37	325.0
	yz	329.07	282.1
	xz	293.48	292.0
G_{SUBC} (MPa)	xy	2.64	2.80
	yz	2.72	2.52
	xz	2.69	2.61
$L = 1000$nm		Réalisation 1	Réalisation 2
G_{KUBC} (MPa)	xy	186.4	192.3
	yz	174.68	167.75
	xz	191.3	180.1
G_{SUBC} (MPa)	xy	2.52	2.72
	yz	2.78	2.62
	xz	2.81	2.68

Tab. IX.5 – Modules de cisaillement apparents obtenus pour chaque réalisation et chaque condition aux limites dans les trois directions de sollicitation - $E_{NC} = 80000$MPa.

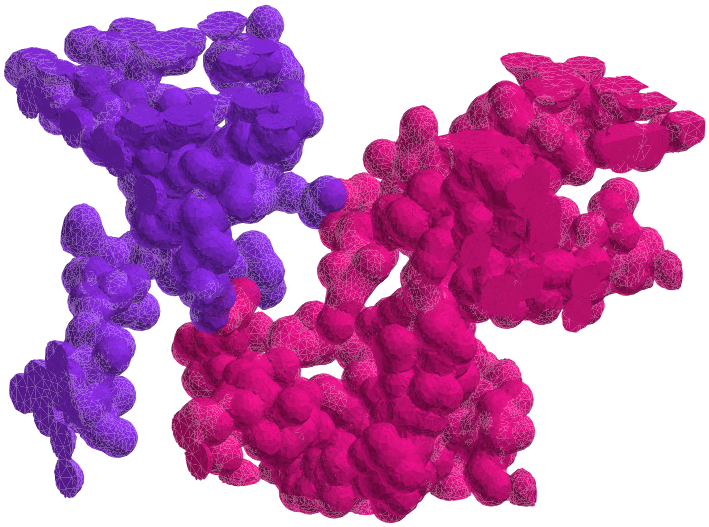
On constate également une décroissance de la valeur obtenue à partir des calculs par éléments finis avec des conditions KUBC. En effet si on regarde la chute du module de cisaillement pour le calcul KUBC entre les volumes de longueur 600nm et 1000nm, on note une chute de 38% pour un module d'Young des charges égal à 3000MPa et une chute de 56% pour un module d'Young égal à 80000MPa.

La valeur associée aux conditions aux limites SUBC varie peu avec la taille du volume simulé. On peut supposer que la borne SUBC a convergé vers la valeur effective qui est ici de 2.7MPa pour un module d'Young de noir de carbone de 80000MPa. Cette valeur est peu différente de celle obtenue pour un module d'Young de noir de carbone de 3000MPa (2.45MPa).

Pour les microstructures de 600nm de côté, une des deux réalisations percole avec un taux de percolation de 12% constitué de deux agrégats percolants (figure IX.7). Les figures IX.7(a) et IX.7(b) présentent respectivement la simulation avec une labélisation des agrégats et les deux agrégats percolants dans la microstructure. On remarque que le phénomène de percolation a peu d'effet sur le module apparent calculé en condition SUBC ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, on a pu constater dans la première partie du mémoire, dans le chapitre II que pour une fraction volumique de 14% de charges, il y avait peu d'effet des conditions de mélangeage (dispersion, percolation...) sur le module de cisaillement initial. Les effets sont plus marqués expérimentalement sur les mélanges chargés à 20%.

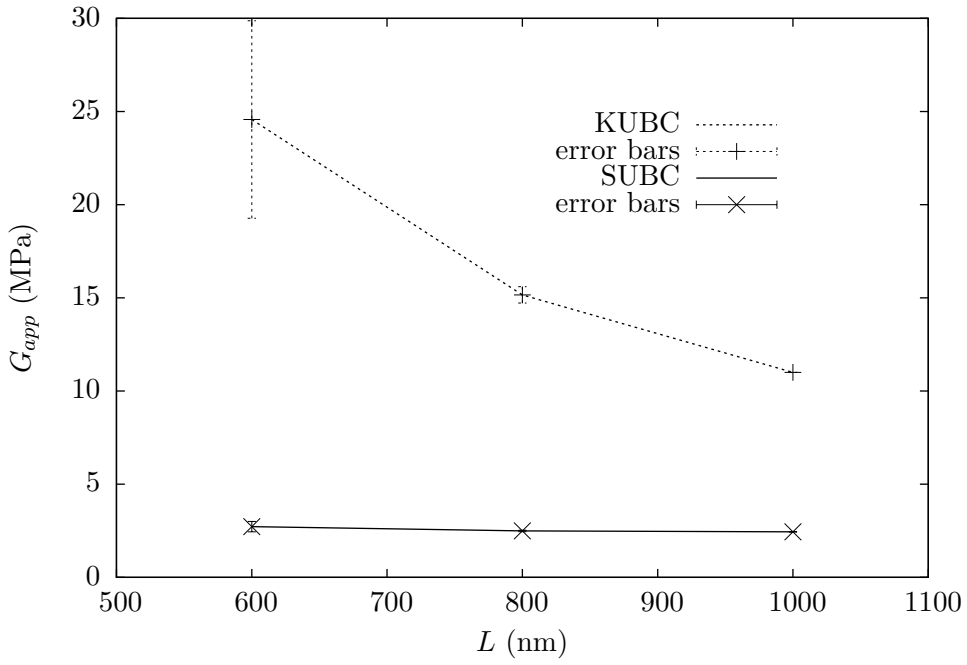


(a) Simulation de la microstructure avec labélisation des agrégats.

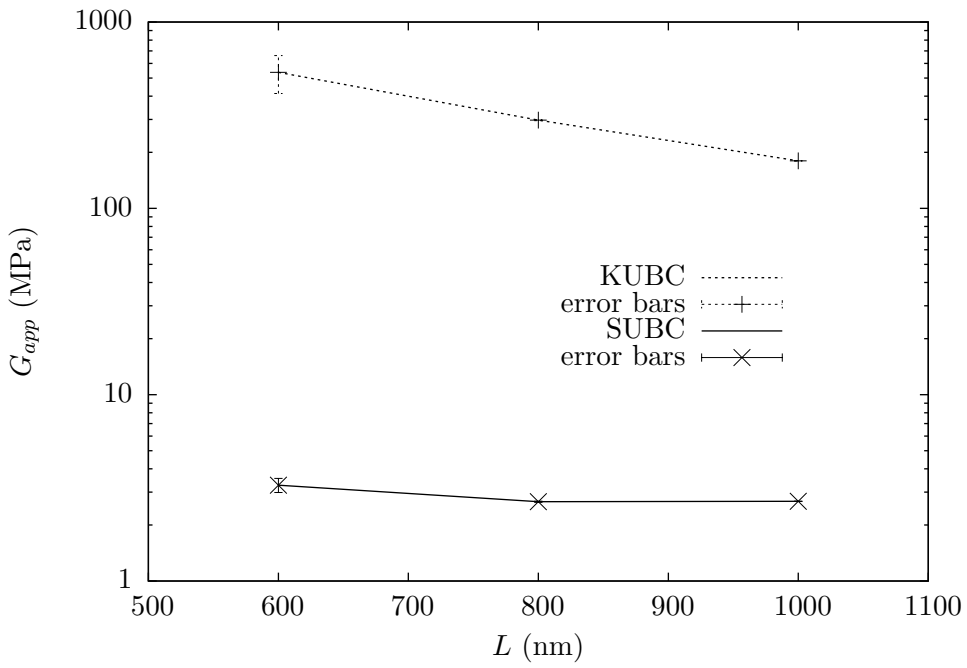


(b) Agrégats percolants de la microstructure.

Fig. IX.7 – Mise en évidence des agrégats percolants dans la microstructure de 600nm de côté.



(a) $E_{NC} = 3000$MPa.



(b) $E_{NC} = 80000$MPa.

Fig. IX.8 – Modules de cisaillement apparents avec des conditions aux limites homogènes aux bords en déplacement (KUBC) et en effort (SUBC) en fonction de la taille des réalisations, pour deux modules d'Young du noir de carbone ($E_{NC} = 3000$MPa et $E_{NC} = 80000$MPa).

On trace à présent sur un même graphe la borne SUBC du module de cisaillement obtenue par le calcul par éléments finis, la valeur expérimentale obtenue par les essais au viscoanalyseur (Chapitre II) et la valeur de la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure. Le module de cisaillement obtenu expérimentalement pour le mélange $B14\%$ vaut 1.80MPa. Pour une fraction volumique de charges de 14%, la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure vaut 1.41MPa.

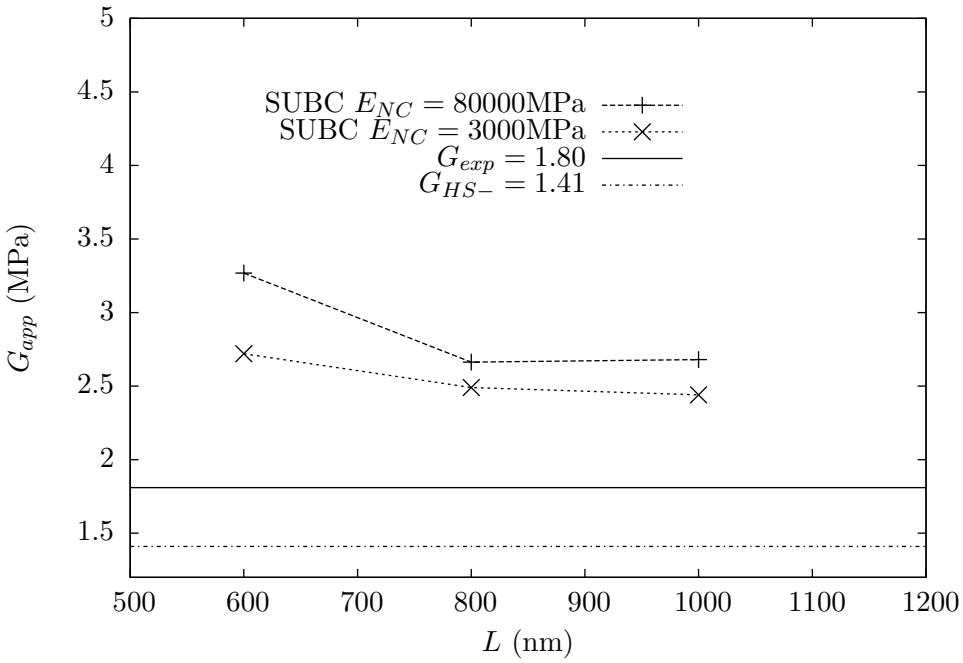


Fig. IX.9 – Module de cisaillement apparent en fonction de la taille des simulations de microstructures situé par rapport à la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure et à la valeur expérimentale.

Pour les deux modules d'Young de noir de carbone, la valeur du module de cisaillement apparent est au dessus de la valeur expérimentale et de la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure. Pour le module d'Young réel du noir de carbone (E_{NC} = 80000MPa), on constate que le module de cisaillement apparent, qui est de l'ordre de 2.7MPa, possède un écart sur la valeur expérimentale estimé à 50%.

De plus il semble que le module de cisaillement obtenu avec la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure soit plus proche de la valeur expérimentale que le module obtenu par le calcul par éléments finis. On rappelle ici que la borne d'Hashin-Shtrikman ne prend en compte que l'isotropie du matériau et ne considère pas la morphologie exacte des phases contrairement aux simulations de microstructures sur lesquelles sont faits les calculs par éléments finis. Une discussion plus précise concernant ces différentes remarques sera faite dans le chapitre suivant (Chapitre X).

c) Conductivité électrique apparente

Le tableau IX.6 rassemble l'ensemble des résultats intermédiaires des calculs électriques par éléments finis sur chaque réalisation, pour chaque taille de microstructure simulée.

La figure IX.10 présente les résultats obtenus pour la conductivité électrique apparente. On constate là encore un écart important entre les conductivités obtenues par le calcul en gradient de potentiel imposé et celles obtenues par le calcul en flux imposé.

Les valeurs de modules associées aux calculs en gradient de potentiel et flux imposés varient peu avec la taille de la microstructure simulée. On note surtout que la réalisation percolante de l'échantillon de volume de 600nm de côté possède la même conductivité électrique que les réalisations non percolantes, et ce, pour les deux conditions aux limites (UEP et UEF). En effet, le mélange $B14\%$ est un mélange qui ne doit pas percoler macroscopiquement selon les essais de résistivité (Chapitre II). La valeur obtenue pour la condition aux limites UEF, en flux imposé, est de l'ordre de la conductivité électrique attendue expérimentalement c'est-à-dire celle de la matrice. Les valeurs de conductivité électrique obtenues sont situées au dessus de la valeur de la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure qui vaut 1.5e-14(Ohm.cm^{-1})$^{-1}$.

On rappelle ici que les mesures de résistivité électrique des échantillons de l'ensemble des mélanges (Chapitre II) avaient présenté une saturation des mesures à 10^{11}Ohm.cm^{-1} (10^{11}(Ohm.cm^{-1})$^{-1}$ pour la conductivité électrique) due à une saturation de la machine de mesure.

$L = 600$nm		Réalisation 1	Réalisation 2
$(\lambda_{elec})_{UEP}$ (Ohm.cm^{-1})$^{-1}$	x	3.0e-6	2.38e-6
	y	2.99e-6	2.19e-6
	z	2.85e-6	2.07e-6
$(\lambda_{elec})_{UEF}$ (Ohm.cm^{-1})$^{-1}$	x	2.02e-14	5.06e-14
	y	1.83e-14	5.26e-14
	z	1.92e-14	4.18e-14
$L = 800$nm		Réalisation 1	Réalisation 2
$(\lambda_{elec})_{UEP}$ (Ohm.cm^{-1})$^{-1}$	x	2.02e-6	2.49e-6
	y	2.14e-6	2.35e-6
	z	2.17e-6	2.12e-6
$(\lambda_{elec})_{UEF}$ (Ohm.cm^{-1})$^{-1}$	x	2.99e-14	4.83e-14
	y	3.97e-14	3.03e-14
	z	3.36e-14	2.12e-14
$L = 1000$nm		Réalisation 1	Réalisation 2
$(\lambda_{elec})_{UEP}$ (Ohm.cm^{-1})$^{-1}$	x	2.2e-6	2.12e-6
	y	2.4e-6	1.83e-6
	z	2.34e-6	1.74e-6
$(\lambda_{elec})_{UEF}$ (Ohm.cm^{-1})$^{-1}$	x	3.3e-14	3.21e-14
	y	3.61e-14	3.18e-14
	z	3.72e-14	3.20e-14

Tab. IX.6 – Conductivités électriques apparentes obtenues pour chaque réalisation et chaque condition aux limites dans les trois directions de sollicitation.

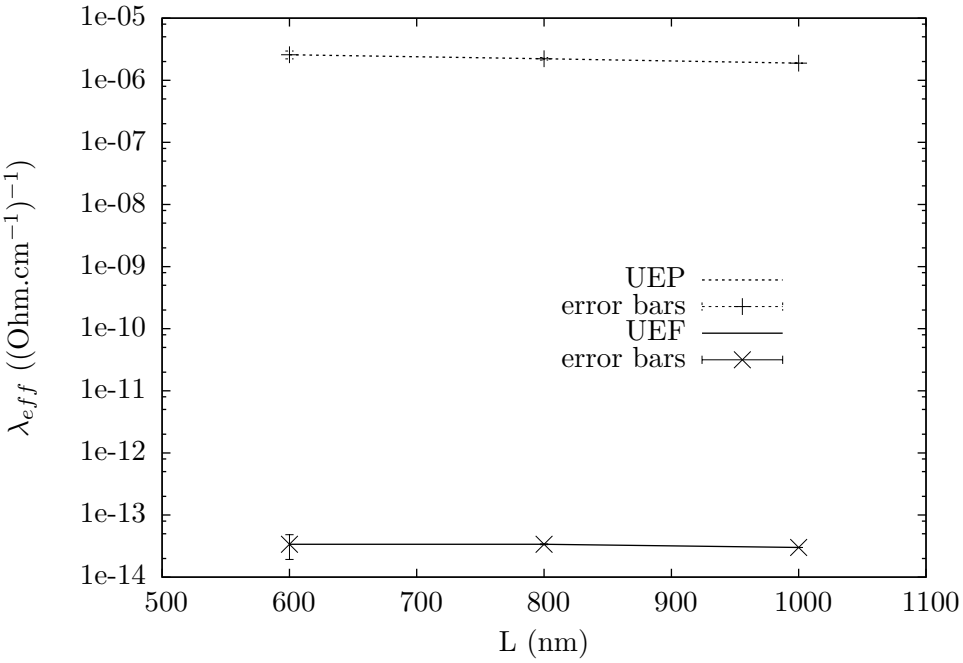


Fig. IX.10 – Conductivité électrique apparente avec des conditions aux limites homogènes aux bords en potentiel (UEP) et en flux (UEF) imposés en fonction de la taille des réalisations.

Pour le module de cisaillement et la conductivité électrique, les bornes obtenues pour les deux types de conditions aux limites sont loin de converger vers une même valeur asymptotique qui est la valeur effective. On ne peut donc pas encore conclure sur la taille du Volume Elémentaire Représentatif.

Néanmoins, les valeurs obtenues en conditions en effort et en flux électrique sont stabilisées et proches des valeurs expérimentales. On choisit donc d'utiliser ces résultats de calcul (SUBC et UEF) pour estimer une taille de VER en déterminant la portée intégrale. Pour cela on étudie la fluctuation des champs au sein de la simulation la plus conséquente à savoir les simulations de 1000nm de côté.

IX.2 Estimation de la portée intégrale et taille de VER

IX.2.1 Principe

Pour déterminer une taille de VER vis-à-vis d'une grandeur Z, on utilise la portée intégrale [Matheron, 1975], [Lantuéjoul, 1991], [Cailletaud et al., 1994], [Jeulin, 2001]. Homogène à un volume, elle fournit une indication sur la taille minimale du volume sur lequel on peut affirmer qu'on a une bonne représentativité de la grandeur mesurée. Dans un espace de dimension trois, on écrit la portée intégrale de la manière suivante :

$$A_3 = \frac{1}{C(X,0) - C(X,0)^2} \int (C(X,h) - C(X,0)^2) dh \tag{IX.5}$$

La portée intégrale s'écrit en fonction de la covariance $C(X,h)$ qui permet de définir la variabilité d'une grandeur en deux points de l'espace distant de h. En prenant une grandeur $Z(X)$ définie sur un volume V, on peut écrire la variance ponctuelle de cette grandeur :

$$\begin{aligned} D_Z^2 &= E((Z(X) - E(Z(X))^2) && \text{(IX.6)} \\ &= E(Z(X)^2) - E(Z(X))^2 && \text{(IX.7)} \\ &= \frac{1}{V}\int_V Z(X)^2 dX - (\frac{1}{V}\int_V Z(X) dX)^2 && \text{(IX.8)} \end{aligned}$$

Si à présent on décompose le volume V en N sous-cubes de même volume v (figure IX.11), on peut mesurer, sur chaque sous-cube v_i un champ moyen Z_{v_i} :

$$Z(v_i) = \frac{1}{v}\int_{v_i} Z(X) dX \tag{IX.9}$$

La moyenne de cette valeur sur le volume V est égale à la moyenne de $Z(X)$ sur ce même volume V :

$$\begin{aligned} < Z(v) >_V &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} Z(v_i) && \text{(IX.10)} \\ &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{v}\int_{v_i} Z(X) dX) && \text{(IX.11)} \\ &= \frac{1}{V}\int_V Z(X) dX && \text{(IX.12)} \end{aligned}$$

Enfin, on écrit la variance de la valeur moyenne Z_v sur tout le volume V :

$$\begin{aligned} D_Z^2(v) &= E((Z(v) - E(Z(v))^2) && \text{(IX.13)} \\ &= E(Z(v)^2) - E(Z(v))^2 && \text{(IX.14)} \\ &= E(Z(v)^2) - < Z(v) >_V^2 && \text{(IX.15)} \\ &= E(Z(v)^2) - (\frac{1}{V}\int_V Z(X) dX)^2 && \text{(IX.16)} \end{aligned}$$

Lorsque v est suffisamment grand ($v >> A_3$), on a la relation asymptotique suivante [Matheron, 1975] :

$$D_Z^2(v) = D_Z^2 \frac{A_3}{v} \tag{IX.17}$$

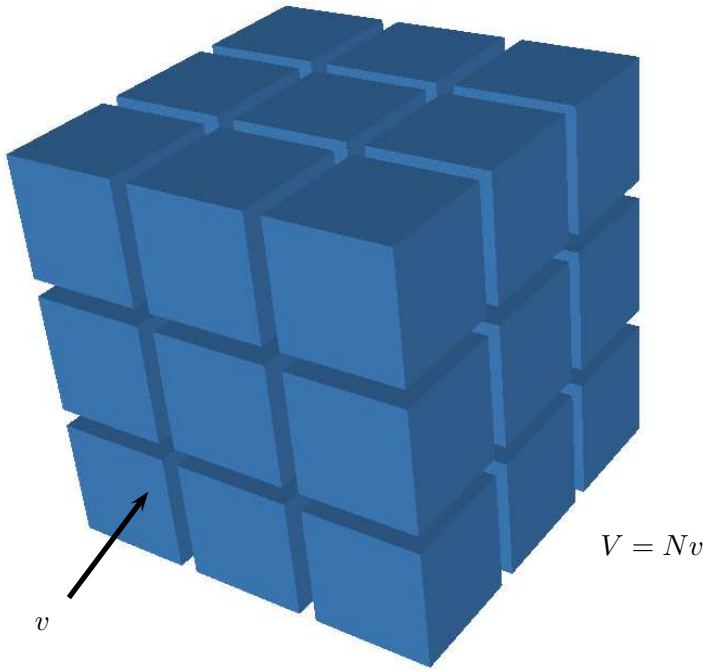


Fig. IX.11 – Exemple de découpage du volume V en $N = 27$ sous-volumes de volume v.

Avec A_3 qui est la portée intégrale. En pratique pour déterminer la portée intégrale, on décompose une simulation de volume V en sous-cubes de volume v et on cherche à tracer la courbe $log(D_Z^2(v)/D_Z^2) = -log(A_3)log(v)$ pour des volumes v décroissants et donc un nombre de sous-cubes N croissant. On peut ainsi, par le calcul de la pente, obtenir la portée intégrale A_3.

On note que la variance ponctuelle D_Z^2 (équation IX.8) est égale à la variance $D_Z^2(v)$ si et seulement si les grandeurs $E(Z(X)^2)$ et $E(Z(v)^2)$ sont identiques. Pour cela, N le nombre de sous-cubes doit tendre vers le nombre de points de calcul contenus dans le volume V sur lesquels est mesurée la grandeur $Z(X)$, le volume du sous-cube v tendant alors vers la valeur nulle.

On va à présent chercher à estimer la porté intégrale A_3 du mélange $B14\%$ pour le module de cisaillement et la conductivité électrique.

IX.2.2 Estimation de la portée intégrale

On cherche à évaluer le rapport de la variance $D_Z^2(v)$ sur la variance ponctuelle D_Z^2 pour des sous-cubes de volume $v = V/N$ avec N qu'on décide de faire varier entre 2 et 1000 (figure IX.12). On prend $Z = \sigma_{13}$ pour le calcul de mécanique de cisaillement en effort imposé dans la direction xz et $Z = j_1$ pour le calcul d'électricité en flux imposé dans la direction x. L'estimation de la portée intégrale s'effectue sur une des réalisations de 1000nm de côté.

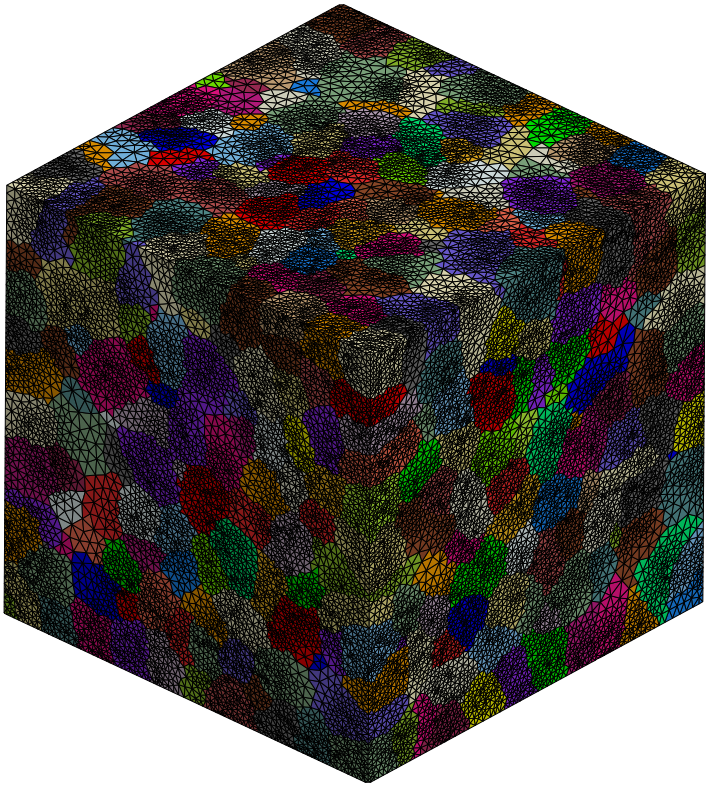


Fig. IX.12 – Simulation de 1000nm de côté comprenant 1000 sous-cubes de volume v = 1.0e+6nm^3.

a) Calcul mécanique

La figure IX.13 présente l'évolution du rapport de la variance $D^2_{\sigma_{13}}(v)$ à la variance ponctuelle $D^2_{\sigma_{13}}$ en fonction du volume du sous-cube v. On obtient la même portée intégrale pour les deux contrastes mécaniques (E_{NC} = 3000MPa et E_{NC} = 80000MPa). On a en effet une portée intégrale A_3^{MECA} de 3.2e+10nm^3 ce qui correspond à un volume de 998nm de côté. Dans la mesure où la portée intégrale est très proche du volume étudié (1000nm) on doit être prudent sur la validité de la taille du VER obtenu.

b) Calcul électrique

La figure IX.14 présente l'évolution du rapport de la variance $D^2_{q_1}(v)$ à la variance ponctuelle $D^2_{q_1}$ en fonction du volume du sous-cube v.On obtient une portée intégrale A_3^{ELEC} de 6.8e+7nm^3 ce qui correspond à un volume de 408nm de côté. La portée intégrale obtenue est 2.5 fois plus petite que le volume étudié. On peut donc conclure que le volume de 408nm de côté est un VER pour la conductivité électrique.

On constate que la taille du Volume Elémentaire Représentatif pour la conductivité électrique est inférieure à celle pour le module de cisaillement.

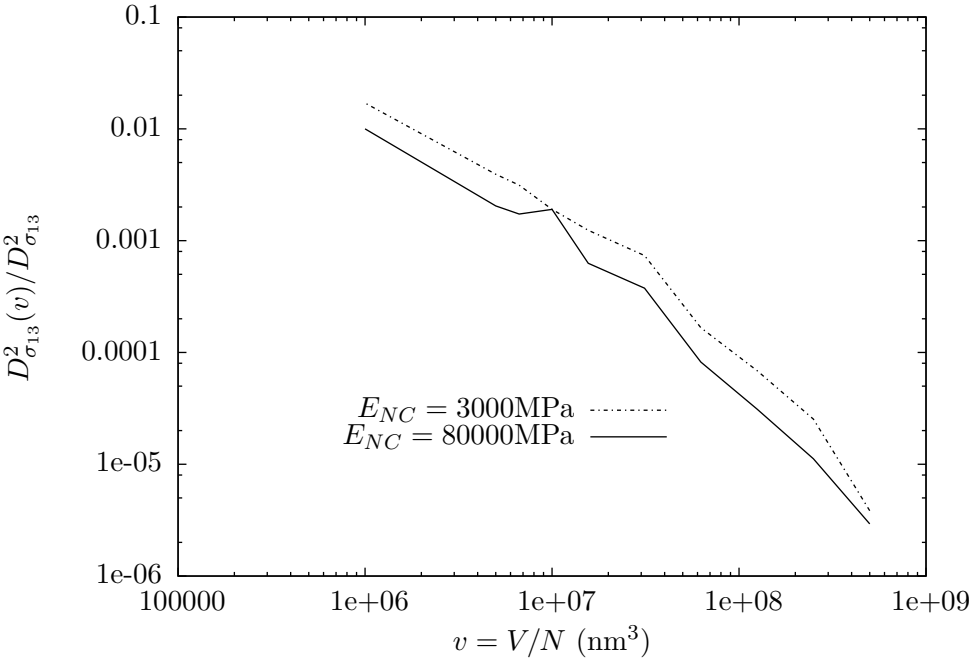


Fig. IX.13 – Evolution du rapport de la variance $D^2_{\sigma_{13}}(v)$ à la variance ponctuelle $D^2_{\sigma_{13}}$ en fonction du volume du sous-cube v.

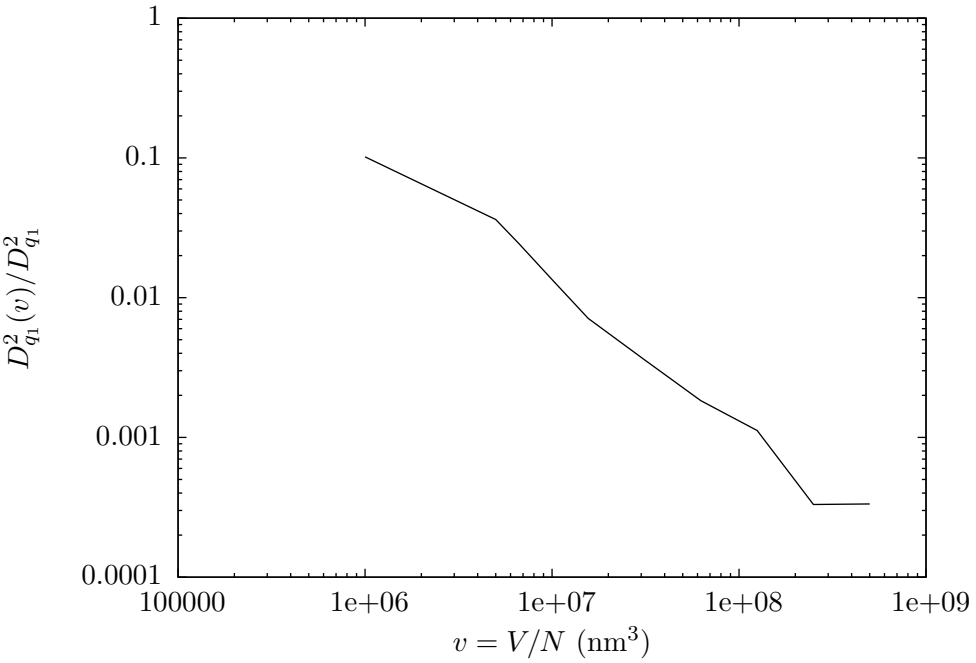


Fig. IX.14 – Evolution du rapport de la variance $D^2_{q_1}(v)$ à la variance ponctuelle $D^2_{q_1}$ en fonction du volume du sous-cube v.

IX.3 Analyse des champs locaux

On s'intéresse à présent à analyser les champs locaux au sein de la microstructure de 1000nm de côté (figure IX.15). On étudie le cas du calcul de mécanique avec une sollicitation de cisaillement dans la direction ($\underline{\mathbf{1}}$,$\underline{\mathbf{3}}$) ou ($\underline{\boldsymbol{x}}$,$\underline{\boldsymbol{z}}$).

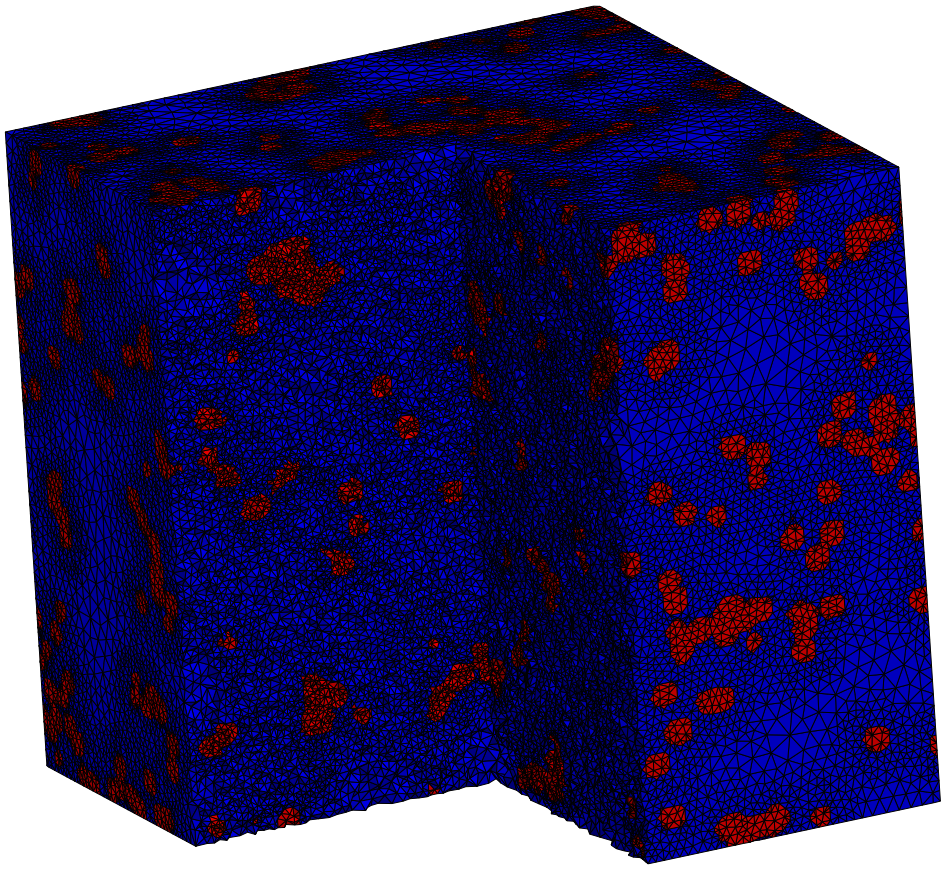
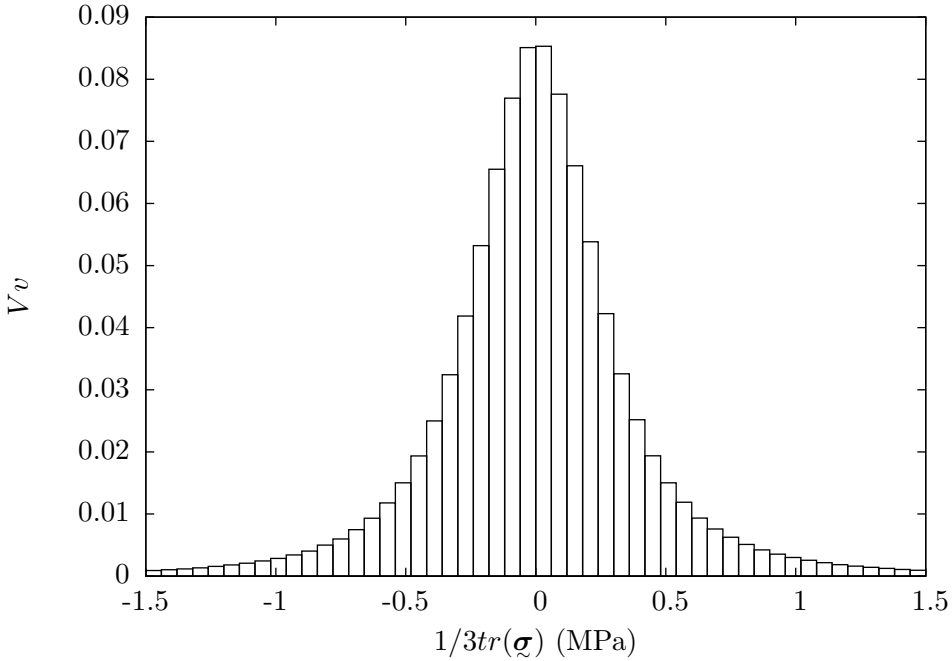


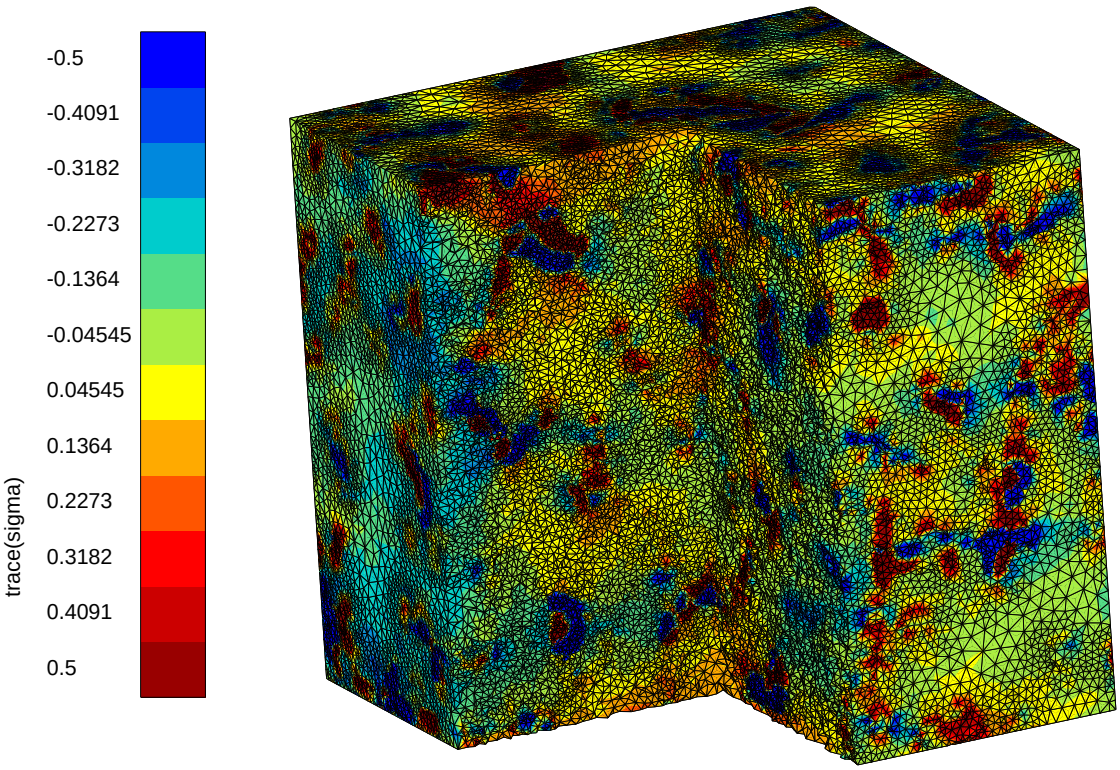
Fig. IX.15 – Coupe de la microstructure simulée et maillée du mélange $B14\%$ (1000nm de côté).

On choisit de regarder localement le champ de pression à partir du calcul de la trace du tenseur des contraintes. Les figures IX.16(b) et IX.16(a) présentent respectivement la cartographie de la trace du tenseur au sein de la microstructure et l'histogramme de proportions de points de Gauss possédant une certaine pression. On observe également, localement, le champ de déformation équivalente ($\varepsilon_{eq} = \sqrt{\varepsilon_{ij} : \varepsilon_{ij}}$) (figure IX.17(b)). La figure IX.17(a) présente un histogramme des valeurs des déformations équivalentes dans la matrice. Enfin, les figures IX.18(b) et IX.18(a) présentent respectivement la cartographie du champ de contrainte équivalente (σ_{mises}) et l'histogramme des contraintes équivalentes dans la matrice.

On remarque généralement, que la pression est relativement forte autour des agrégats de noir de carbone. En effet on observe également qu'il existe des zones dans la matrice où la déformation est quasi-nulle. Ces zones entourent un ou plusieurs agrégats en fonction de la distance séparant ces agrégats. On a, au contraire, des déformations plus importantes que la moyenne dans les zones où les agrégats sont plus éloignés les uns des autres.

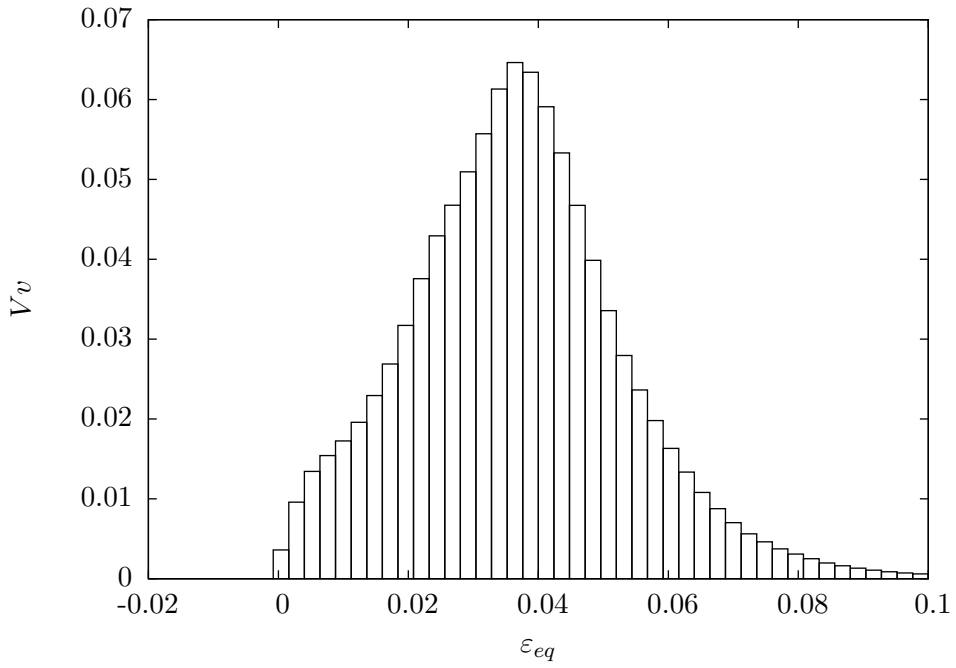


(a) Histogramme des pressions.

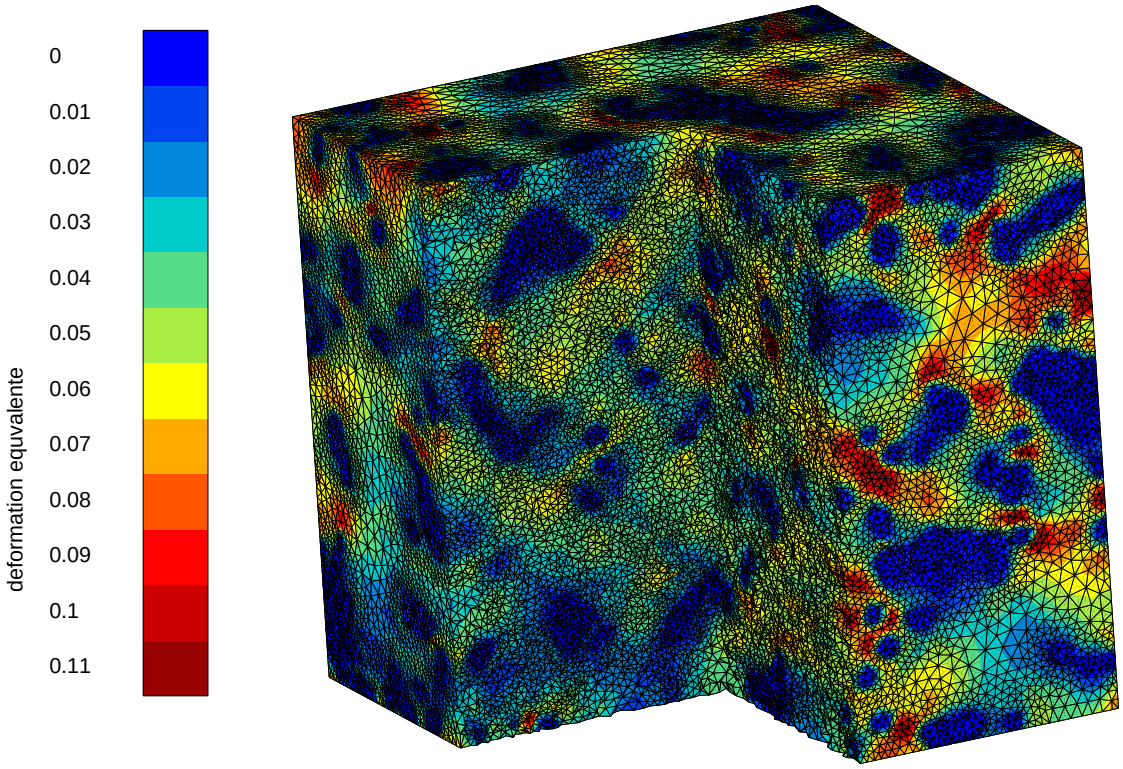


(b) Champ de la trace du tenseur des contraintes.

Fig. IX.16 – Analyse du champ local de pression - essai de cisaillement $\sigma_{13} = 0.1$MPa.

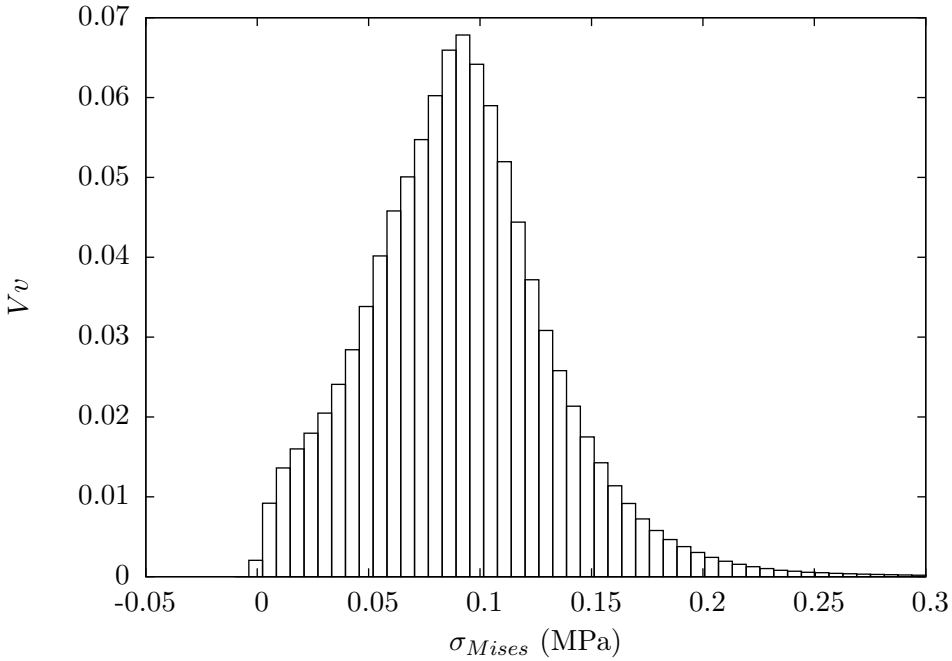


(a) Histogramme des déformations équivalentes dans la matrice.

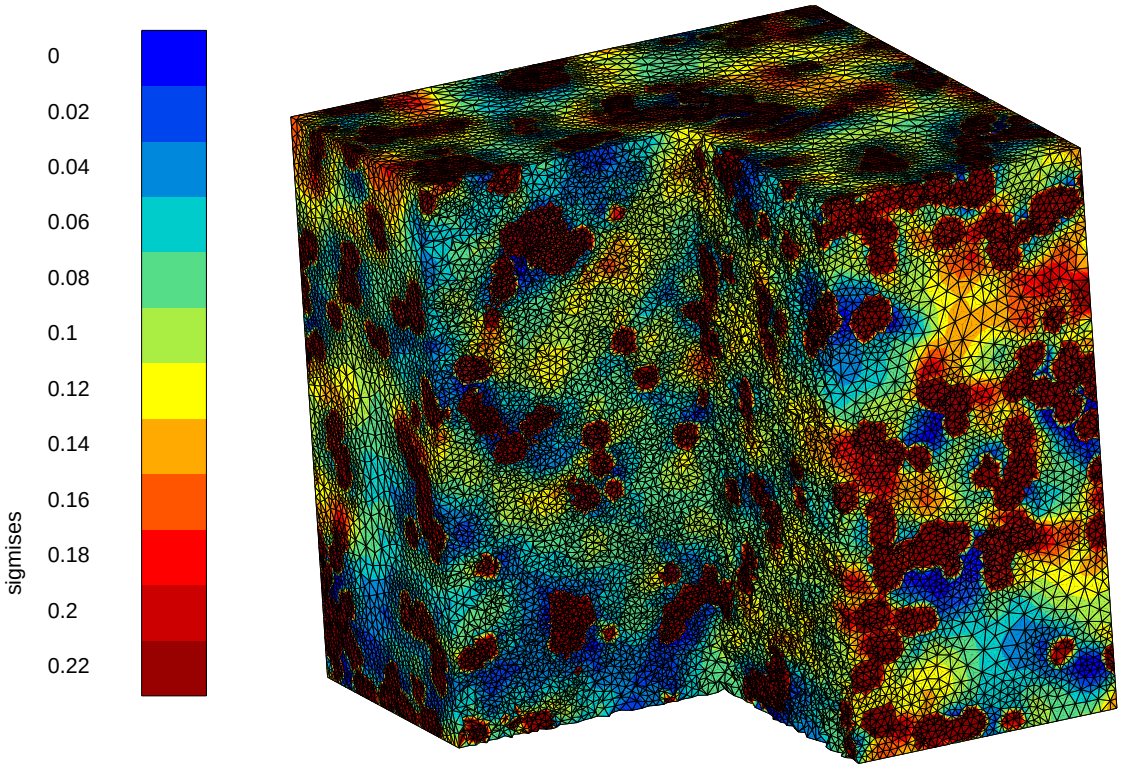


(b) Champ des déformations équivalentes.

Fig. IX.17 – Analyse du champ local de la déformation équivalente - essai de cisaillement $\sigma_{13} = 0.1$MPa.



(a) Histogramme des contraintes équivalentes dans la matrice.



(b) Champ des contraintes équivalentes.

Fig. IX.18 – Analyse du champ local de la contrainte équivalente - essai de cisaillement $\sigma_{13} = 0.1$MPa.

Conclusion

On a déterminé les propriétés effectives, pour le module de cisaillement et la conductivité électrique, du mélange de la série B chargée à 14% *de noir de carbone. On a pu remarqué une surestimation des propriétés effectives vis-à-vis des données expérimentales. Le chapitre suivant est consacré à une discussion plus approfondie autour de cette surestimation.*

On a néanmoins déterminer une taille de Volume Elémentaire Représentatif avec les valeurs obtenues en caractérisant la portée intégrale sur le volume de $1000nm$ *de côté. On obtient un volume de* $998nm$ *de côté pour le module de cisaillement et de* $403nm$ *pour la conductivité électrique. En observant les champs locaux, on a pu, comme dans le cas de la cellule tétrakaidécaédrique, montrer l'existence de confinement de la matrice dans les zones où les agrégats sont les plus proches et au contraire une amplification des déformations dans les zones où les agrégats sont plus éloignés.*

Chapitre -X-

Discussion

On décide de consacrer un chapitre à la discussion des résultats obtenus dans la détermination des propriétés apparentes et effectives du mélange $B14\%$ (Chapitre IX).

Le chemin a été long pour obtenir les propriétés du matériau par le calcul par éléments finis. Partant d'images de microscopie à transmission, on a construit un modèle mathématique de la morphologie de la microstructure en mettant en place une méthode d'identification du modèle sur ces images. On a ensuite proposé une méthode de maillage pour enfin aborder de front le calcul parallèle de microstructures et l'étude de Volume Elementaire Représentatif. Chacun de ces points méritent d'intervenir dans cette discussion afin de souligner les éventuelles améliorations à envisager pour la suite.

Contents

X.1 Prédiction des propriétés effectives **210**
- X.1.1 Sur-estimation des propriétés 210
- X.1.2 Origines possibles 210

X.2 Calcul des propriétés effectives par FFT **212**
- X.2.1 Les conditions aux limites périodiques 212
- X.2.2 Les calculs de champs par transformée de Fourier 212

X.3 Prédiction des effets de microstructures sur les propriétés effectives **215**
- X.3.1 Rappel des effets de microstructures 215
- X.3.2 Effet du temps de mélangeage 215
- X.3.3 Calculs à envisager 219

X.1 Prédiction des propriétés effectives

X.1.1 Sur-estimation des propriétés

A l'issue du précédent chapitre, on a conclu sur le fait qu'on surestimait systématiquement les propriétés effectives du mélange $B14\%$ par le calcul par éléments finis de microstructures simulées.

On se penche ici sur les résultats obtenus pour le module de cisaillement pour lequel on a la valeur expérimentale exacte ($G_{exp} = 1.81$MPa). On constate que la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure est tout simplement un meilleur estimateur du module de cisaillement effectif du mélange $B14\%$ par rapport au calcul par éléments finis de microstructures simulées. Ecrit autrement, les calculs sur cellule élémentaire tétrakaïdécaédrique périodique (Chapitre VI) permettraient de mieux approximer le comportement effectif du matériau en élasticité linéaire. On rappelle ici que la borne inférieure d'Hashin-Shtrikman s'applique au matériaux composés d'inclusions sphériques dispersées dans la matrice de facon à induire un comportement isotrope. Toutefois la borne d'Hashin-Shtrikman ne permet pas de prendre en compte des microstructures réalistes.

On peut trouver plusieurs raisons pour expliquer la présence de cet écart du module de cisaillement par rapport à la valeur expérimentale.

X.1.2 Origines possibles

On choisit d'examiner deux origines possibles de l'écart entre les modules expérimentaux et ceux obtenus par le calcul par éléments finis. On s'intéresse à la construction du modèle morphologique mais également aux hypothèses faites sur le comportement mécanique localisé à l'interface entre les charges et la matrice.

a) Modèle morphologique

On pourrait dans un premier temps imaginer que les agrégats simulés soient trop gros, ce qui pourrait avoir tendance à rigidifier la microstructure. Toutefois, les agrégats générés par le modèle morphologique possèdent en moyenne une dizaine de particules ce qui est en accord avec la structure du noir de carbone utilisé dans les mélanges de l'étude.

Cependant, le modèle morphologique peut, par sa construction, générer des agrégats plus compacts que dans la réalité. En effet à l'issue de l'identification du modèle morphologique pour le mélange $B14\%$, on avait obtenu une fraction volumique de particules Vv_p au sein des agrégats de 50%. Cette fraction volumique doit, de toute évidence, être supérieure à la fraction volumique de percolation d'un schéma Booléen qui vaut 30%, sans quoi on ne peut pas obtenir d'agrégats. Néanmoins, on peut vouloir diminuer cette fraction volumique de particules actuellement à 50% dans l'espoir de diminuer la compacité des agrégats en diminuant localement la percolation localement au sein de la microstructure.

La compacité de l'agrégat peut s'exprimer comme la fraction volumique de recouvrement Vv_R entre les particules au sein de l'agrégat. On exprime la fraction volumique de recouvrement de la manière suivante :

$$Vv_R = \frac{N_p\overline{V_p} - V_{NC}}{V_{NC}} \tag{X.1}$$

Avec $N_p\overline{V_p}$ qui est le volume de l'ensemble des particules sans recouvrement (N_p étant le nombre de particules et $\overline{V_p}$ le volume moyen d'une particule) et V_{NC} est le volume de noir de carbone et donc de l'ensemble des particules avec recouvrement. Pour les deux simulations de 1000nm de côté, on a 16% et 10% de recouvrement. A fraction volumique de noir de carbone constante au sein de la simulation, on fait baisser le taux de recouvrement en diminuant le nombre de sphères de la simulation. Ce qui revient à diminuer la fraction volumique de particules du modèle Vv_p mais aussi à augmenter la fraction volumique d'inclusions afin de conserver la fraction volumique de noir de carbone du mélange. On peut ainsi imaginer diminuer la rigidité du matériau en manipulant la structure de l'agrégat.

Concernant le comportement électrique du matériau, il est assez difficile de discuter dans la mesure où on ne connaît pas la valeur expérimentale exacte de la conductivité électrique du mélange $B14\%$ à cause de la saturation du dispositif expérimental de mesure. Néanmoins, en raison de l'effet tunnel, identifié expérimentalement [Pécastaings, 2005], qui permet au courant électrique de traverser de fines couches d'élastomère entre deux particules ou agrégats de noir de carbone, on peut tout à fait concevoir que la percolation locale ait une influence moins significative sur le comportement effectif électrique du matériau.

b) Comportement à l'interface

On s'intéresse à présent au comportement mécanique à l'interface entre la charge et la matrice. Malgré la richesse de la description des échelles de la microstructure qu'on a introduite dans le modèle, on a finalement un modèle simple vis-à-vis des interactions entre les charges et la matrice. En effet, on considère ici un contact parfait entre les charges et la matrice ce qui revient à avoir une transmission totale des efforts et des déplacements dans cette zone.

Les interactions entre les charges et la matrice sont d'origine chimique par l'existence de liaisons covalentes et physiques par les liaisons faibles de type van der Waals et hydrogène. L'interface n'a aucune raison *a priori* d'être réellement parfaite, on peut imaginer la présence de glissement entre les deux phases ou encore l'apparition de décollement. Lorsque le matériau est sollicité, les particules de noir de carbone emmagasinent de l'énergie jusqu'à faire naître une fissure qui se situera au niveau de l'interface.

De nombreux travaux [Leblanc, 2002] [Donnet, 2003] insistent sur le fait que le renforcement des élastomères chargés trouverait ses origines dans les différentes interactions entre les charges et la matrice. La manière de représenter mécaniquement cette interface peut, par conséquent, revêtir une grande importance vis-à-vis de la détermination des propriétés effectives du matériau. On peut imaginer diminuer la rigidité de la microstructure simulée en définissant partiellement, c'est-à-dire sur des parties d'interface, des discontinuités de déplacement. Un modèle en deux dimensions permet de rendre compte de l'existence d'interfaces qui ne seraient pas parfaites [Benveniste and Miloh, 2001].

On présente dans le paragraphe suivant une approche, différente de la méthode des éléments finis, pour déterminer les propriétés effectives de microstructures simulées. On parle de calcul de champs par transformée de Fourier. Le but premier est de comparer les résultats du mélange $B14\%$ obtenus par cette méthode et par celle des éléments finis du chapitre IX.

X.2 Calcul des propriétés effectives par FFT

X.2.1 Les conditions aux limites périodiques

Dans le chapitre VI consacré aux techniques d'homogénéisation et à l'homogénéisation périodique, on a présenté les quatre grandes familles de conditions aux limites. Ce sont les conditions homogènes et périodiques chacune en déplacement (potentiel électrique) et en effort (flux électrique). Il a été montré dans de nombreux travaux [Kanit et al., 2003] [Lachihab, 2004] que les calculs périodiques sur microstructures aléatoires permettaient d'atteindre plus rapidement, c'est-à-dire pour des volumes de plus petites tailles, les propriétés effectives d'une microstructure aléatoire en comparaison aux conditions homogènes. Au cours du chapitre précédent, dans l'estimation des propriétés apparentes et effectives du mélange $B14\%$ seules les conditions homogènes aux bords ont été envisagées et ce, pour des raisons pratiques.

En effet, l'utilisation des conditions aux limites périodiques est simple lorsque l'on a un maillage périodique d'une microstructure périodique. On obtient sans difficulté une microstructure périodique en surface, il suffit d'identifier les sphères intersectant les faces du cube et d'ajouter pour chacune d'elles leur sphère homologue respective sur la face homologue. Quand on périodise en post-traitement de la simulation, une correction de la fraction volumique est souvent nécessaire afin de ne pas trop modifier le taux de charges. L'obtention du maillage périodique associé n'est pas aussi évident. Quand on périodise lors de la simulation, il suffit de réactualiser la densité de Poisson θ des schémas Booléens après chaque implantation de sphère homologue.

La procédure de périodisation de maillage, mise en place dans le chapitre VI pour la cellule élémentaire tétrakaidécaédrique, s'appuie sur une projection des faces maillées de la cellule avant remplissage du maillage de surface. Dans le cas présent, les microstructures d'élastomères chargés simulées possèdent, contrairement à la cellule élémentaire, des charges qui intersectent les faces du cube. La présence de ces charges empêche de projeter simplement la face maillée pour créer son homologue. En effet, on ne peut pas garantir que les éléments de la première face maillée intersectée par une sphère puissent se reconnecter à la seconde sphère homologue qui va accueillir la projection de la première face. Il faut revoir la méthode de périodisation pour s'adapter au cas très général des microstructures aléatoires.

Néanmoins, il existe une méthode qui permet de s'affranchir de cette difficulté, c'est la méthode de calcul de champ par la transformée de Fourier.

X.2.2 Les calculs de champs par transformée de Fourier

a) Principe

Une collaboration avec F. Willot et D. Jeulin [Willot and Jeulin, 2008] a permis d'obtenir les valeurs des modules de cisaillement apparents et effectifs pour des conditions aux limites périodiques par le calcul de champs par transformée de Fourier. On parlera plus précisément de la technique de calcul de champ par transformée de Fourier rapide (FFT-*Fast Fourier Transform*). Cette technique introduite par Suquet et Moulinec en 1994 [Moulinec and Suquet, 1994] permet dans le cas d'un calcul de mécanique de calculer les champs locaux de contrainte et de déformation à partir de l'utilisation d'images de microstructures périodiques.

Cette technique permet entre autres, de s'affranchir de la construction du maillage par éléments finis qui est ici remplacé par une discrétisation en voxels dans le cas tridimensionnel. Par analogie avec la technologie des éléments finis, on associe la densité de maillage nécessaire pour le calcul par éléments finis à la résolution de l'image pour le calcul de champs par transformée de Fourier. Par conséquent la taille des images à manipuler peut, comme dans le cas de la taille des maillages, être un obstacle vis-à-vis de la puissance des machines et des techniques de parallélisation.

Le fort contraste mécanique entre les phases est correctement géré grâce à une approche par lagrangien augmenté [Michel et al., 2001]. Les problèmes de blocage des déplacements en cours de calcul au sein du maillage, dus entre autres à des problèmes de quasi-incompressibilité, n'existent pas dans le calcul de champ par transformée de Fourier. La seule restriction vis-à-vis de l'utilisation de la technique de la transformée de Fourier porte sur la périodisation des images exploitées pour le calcul de champ en périodisant la microstructure. La structure discrétisée de l'image en voxels est naturellement périodique contrairement au maillage par éléments finis libre.

b) Résultats pour le mélange $B14\%$

Des calculs en conditions périodiques en déplacement par FFT ont été menés au Centre de Morphologie Mathématique sur les simulations du mélange $B14\%$ de 600 et 1100nm de côté. La périodisation des images, effectuée en post-traitement des simulations, surestime légèrement la fraction volumique ($Vv_{NC} = 0.15$). Pour ces calculs, on utilise l'incompressibilité réelle de la matrice en utilisant un coefficent de Poisson de 0.49983. On utilise également le contraste réel du module d'Young, on a en effet un module d'Young pour le noir de carbone de 80000MPa. On a *a priori* beaucoup moins de difficultés à gérer, liées au fort contraste entre les phases du matériau.

La figure X.1 présente l'évolution, en fonction de la taille en nanomètres du volume simulé, du module de cisaillement obtenu dans le cas du calcul par éléments finis en conditions homogènes statique et dans le cas du calcul périodique par la technique de transformée de Fourier. La valeur obtenue pour le module de cisaillement en conditions cinématiques homogènes au bord est bien supérieure, au delà de 100MPa. On place également les valeurs du module de cisaillement corrigées par interpolation linéaire pour atteindre 14% en volume de charges et le module obtenu expérimentalement et donné par la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure.

Comme la théorie l'annonce, la réponse obtenue par le calcul périodique est bornée par les réponses en conditions homogènes au bord en déplacement et en effort [Huet, 1991]. On rappelle ici que les réponses obtenues par les calculs périodiques en déplacement et en effort convergent vers une même valeur et ce, pour des tailles de volumes simulés relativement petits.

La figure X.2 présente l'évolution du rapport de la variance $D^2_{\sigma_{13}}(v)$ sur la variance ponctuelle $D^2_{\sigma_{13}}$ pour un essai de cisaillement en fonction de la taille des sous-cubes de volume v et ce, pour le calcul par éléments finis et par la transformée de Fourier.

On constate que la pente obtenue par le calcul par éléments finis est légèrement plus forte que celle obtenue par le calcul par transformée de Fourier. La pente définie comme la portée intégrale A_3 vaut 3.0e+7 pixels^3 et 1.06e+7 pixels^3 respectivement pour la méthode des éléments finis et la méthode par transformée de Fourier. En effet le Volume Elémentaire Représentatif minimal est théoriquement plus petit dans le cas des conditions aux limites

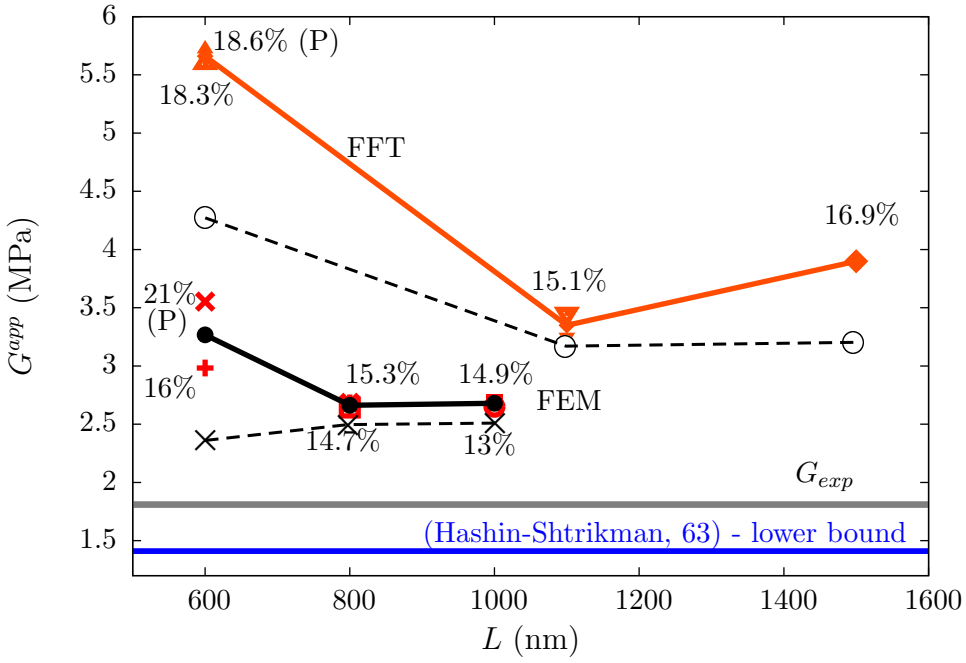


Fig. X.1 – Module de cisaillement apparent en fonction de la taille de la microstructure simulée pour le calcul par éléments finis et par FFT.

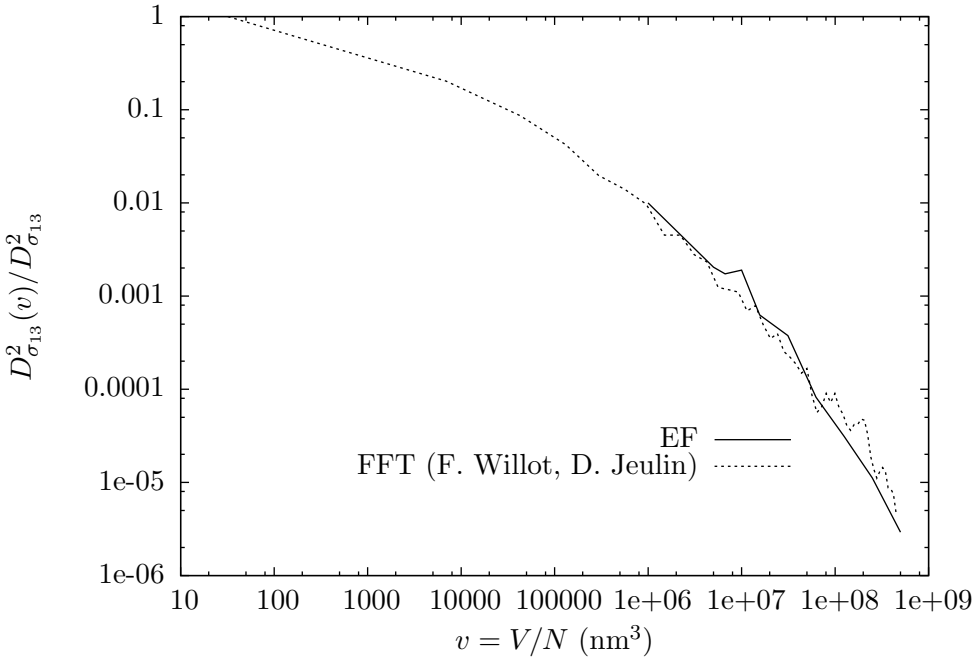


Fig. X.2 – Evolution du rapport de la variance $D^2_{\sigma_{13}}(v)$ sur la variance ponctuelle $D^2_{\sigma_{13}}$ en fonction du volume du sous-cube v.

périodiques que dans le cas des conditions homogènes aux bords. Plus précisément dans le cas présent, par la racine cubique de la portée intégrale et en convertissant la valeur obtenue en nanomètres, on obtient un VER de 998 et 704nm de côté pour le module de cisaillement, respectivement pour les conditions homogènes statiques et périodiques. Les résultats obtenus pour des conditions périodiques, par la méthode de transformée de Fourier, confirment la surestimation des propriétés effectives des microstructures simulées du mélange $B14\%$ vis-à-vis des données expérimentales.
En cherchant à déterminer les propriétés effectives du mélange $B14\%$ et en les confrontant aux données expérimentales, on a écarté un effet néanmoins fort intéressant qu'est l'influence des conditions de mélangeage sur la réponse élastique du matériau. En effet, l'ironie du sort a montré que le calcul d'une cellule élémentaire tétrakaïdécaédrique périodique induisait, au même titre que la borne d'Hashin-Shtrikman inférieure, une erreur moins importante sur la réponse expérimentale que le calcul sur microstructures représentatives. Néanmoins la borne d'Hashin-Shtrikman ne peut pas traduire les effets de mélangeage et donc des effets de dispersions des charges dans la matrice. Pour la cellule élémentaire périodique, le seul effet de mélangeage considéré se traduit par l'introduction de gomme occluse. Cependant ce calcul ne permet pas de prédire le comportement mécanique mais plutôt de définir une quantité de gomme occluse dans un mélange en fonction de sa réponse élastique expérimentale.

C'est en rebondissant sur ce point que le calcul de microstructures représentatives prend tout son sens. Le prochain paragraphe est consacré au caractère prédictif, vis-à-vis des effets de mélangeage, des calculs de microstructure simulées, modélisées à partir d'images de microscopie à transmission. Ce caractère prédictif est relatif dans la mesure où on espère obtenir une hiérarchisation des propriétés vis-à-vis des effets de mélangeage, et non les propriétés absolues.

X.3 Prédiction des effets de microstructures sur les propriétés effectives

X.3.1 Rappel des effets de microstructures

Les neuf mélanges de l'étude se différencient par la fraction volumique de charges de noir de carbone mais aussi par le procédé de mélangeage. Comme il a été décrit dans le chapitre II de la première partie du mémoire, la fraction volumique de charges et le procédé de mélangeage ont des effets sur la dispersion des charges dans la matrice et donc sur la microstructure. On a vu également que les effets de microstructures influencent la conductivité électrique ainsi que le module élastique. Plus on mélange longtemps, plus le matériau s'homogénéise et donc son module de cisaillement et sa conductivité électrique ont tendance à diminuer.
A ce constat s'ajoutent les effets de l'augmentation du taux de charges qui auront tendance, jusqu'à un certain taux, à intensifier les forces de viscosité permettant de mieux disperser les charges dans la matrice lors du mélangeage.

X.3.2 Effet du temps de mélangeage

On s'intéresse ici à l'effet de mélangeage en étudiant les deux mélanges $A14\%$ et $B14\%$. On reprendra les résultats du chapitre IX du mélange $B14\%$ pour la comparaison. Le modèle morphologique du mélange $A14\%$ a été identifié, comme pour le mélange $B14\%$, selon la dernière méthode définie à l'issue du chapitre V utilisant entre autres des critères de percolation macroscopique. On rappelle que les séries A et B sont respectivement associées à

des temps court (5mn) et long (10mn) de mélangeage. On étudie donc ici l'effet du temps de mélangeage pour une fraction volumique de charges de 14%. La comparaison se fait sur des microstructures simulées de 1000nm de côté. Les figures X.3(a) et X.3(b) présentent respectivement la microstructure simulée pour le mélange $A14\%$ et le maillage associé. On présente les caractéristiques de cette simulation dans le tableau X.1, que sont la fraction volumique Vv_{NC}, le nombre d'agrégats $N_{agregats}$, le nombre de particules $N_{particules}$, le nombre de noeuds du maillage généré $N_{nœuds}$, le nombre de sous-domaines pour le calcul parallèle N_{ssd} et le fait que la simulation percole ou pas.

On détermine ici, par le calcul par éléments finis, la conductivité électrique et le module de cisaillement en faisant la moyenne des valeurs obtenues dans les trois directions de sollicitation et ce, pour les conditions en déplacement et en effort pour le calcul de mécanique et les conditions en potentiel et flux pour le calcul électrique. On rassemble l'ensemble des résultats pour le mélange $A14\%$ dans le tableau X.2, les résultats associés au mélange $B14\%$ sont rappelés dans ce même tableau.

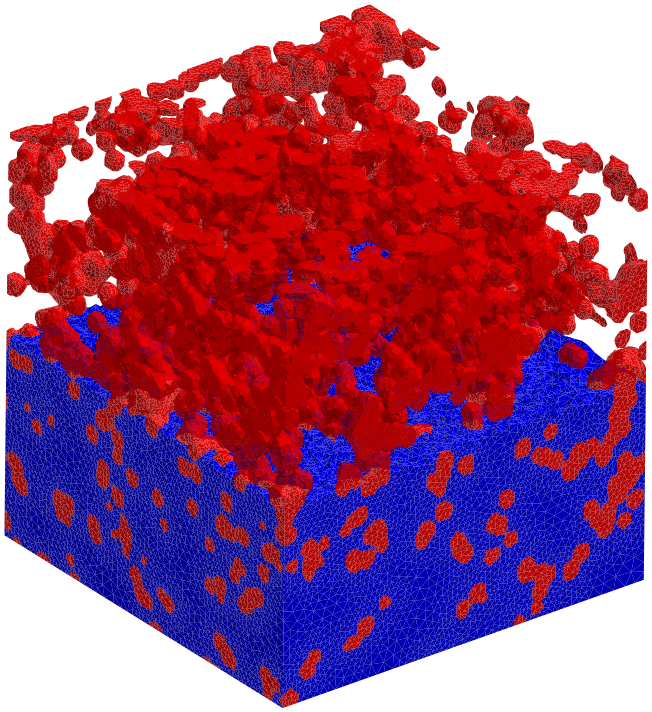
$A14\%$	Vv_{NC} (%)	$N_{agregats}$	$N_{particules}$	PERCOLATION	$N_{nœuds}$	N_{ssd}
$L = 1000$nm	18	199	6180	OUI	1512000	31

Tab. X.1 – Caractéristiques de la microstructure simulée du mélange $A14\%$ de 1000nm de côté.

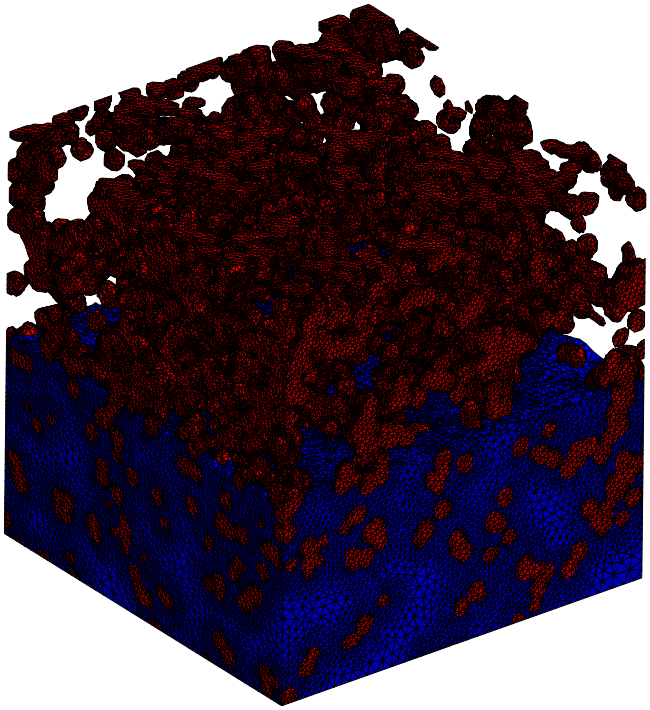
	$A14\%$	$B14\%$
G_{KUBC} (MPa)	244	180
G_{SUBC} (MPa)	2.95	2.68
$(\lambda_{elec})_{UEP}$ ((Ohm.cm^{-1})$^{-1}$)	4.40e-06	1.89e-06
$(\lambda_{elec})_{UEF}$ ((Ohm.cm^{-1})$^{-1}$)	1.18e-13	2.13e-14

Tab. X.2 – Modules de cisaillement apparents et conductivités électriques apparentes obtenus pour chaque mélange avec chaque condition aux limites.

En comparaison au mélange $B14\%$, le module de cisaillement du mélange $A14\%$ est 1.3 fois plus fort pour le calcul en conditions homogènes cinématiques et 1.10 fois plus fort pour le calcul en conditions homogènes statiques. De même, la conductivité électrique du mélange $A14\%$ est 2.33 fois plus forte pour le calcul en gradient imposé et 5.6 fois plus forte pour le calcul en flux imposé. En effet la figure X.4 met en évidence la présence d'un agrégat percolant dans toutes les directions et de taille assez conséquente, on a en effet 71% de taux de percolation pour cette microstructure. Cette mauvaise dispersion des charges au sein de la microstructure n'est pas étonnante pour ce mélange de la série A qui présente un temps court de mélangeage (5mn). Le mélange $A14\%$, en comparaison avec le mélange $B14\%$, présente expérimentalement une conductivité électrique et un module de cisaillement plus importants. De plus, on a par le calcul de mécanique un écart de 10.6% entre les modules des mélanges $A14\%$ et $B14\%$, on obtient expérimentalement un écart de 11%. Il y a de toute évidence un intérêt certain à utiliser les simulations de microstructures possédant une morphologie réaliste pour le calcul par éléments finis des propriétés effectives. On peut, contrairement à la borne d'Hashin-Shtrikman et au calcul sur cellule élémentaire tétrakaïdécaédrique périodique, prédire les effets des conditions de mélangeage sur les propriétés électriques, en mettant en évidence la hiérarchisation des propriétés observée expérimentalement.

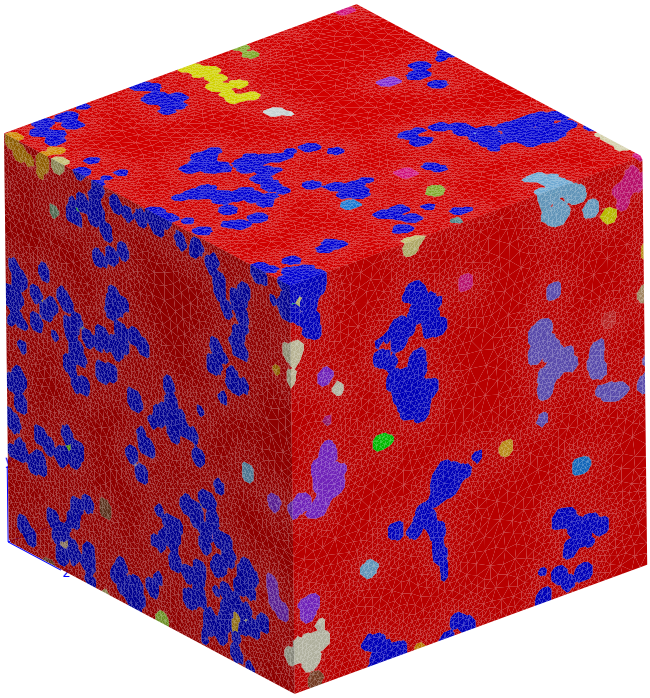


(a) Simulation.

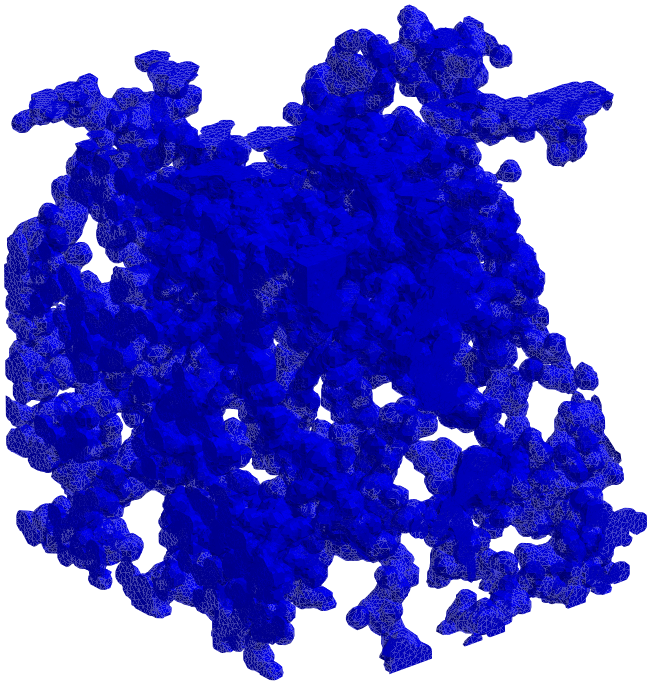


(b) Maillage.

Fig. X.3 – Microstructure du mélange $A14\%$ de 1000nm de côté.



(a) Simulation de la microstructure avec labélisation des agrégats.



(b) Agrégat percolant prédominant de la microstructure.

Fig. X.4 – Mise en évidence des agrégats percolants dans la microstructure du mélange $A14\%$ de 1000nm de côté.

X.3.3 Calculs à envisager

Toujours concernant la valeur ajoutée de l'ensemble de ce travail de thèse, un deuxième effet aurait été intéressant à mettre en évidence par le calcul par éléments finis des microstructures simulées et modélisées à partir des images de microscopie à transmission. Cet effet est le résultat du couplage de l'effet du temps de mélangeage avec la fraction volumique. En effet, au cours du chapitre II dans la présentation des résultats expérimentaux du module de cisaillement, on a pu constater que les effets du temps de mélangeage étaient amplifiés avec la fraction volumique. L'écart sur le module de cisaillement entre les mélanges $A20\%$ et $B20\%$ est bien supérieur à l'écart entre les mélanges $A14\%$ et $B14\%$. Il faudrait bien évidemment au préalable identifier ces mélanges sur le modèle mathématique finalement retenu selon la dernière méthode d'identification comme dans le cas des mélanges $A14\%$ et $B14\%$.

Conclusion

Dans cette discussion on a cherché à mieux cerner les raisons éventuelles de la surestimation systématique des propriétés effectives du mélange $B14\%$ par le calcul par éléments finis. On a proposé deux voies à explorer pour s'affrancir de cette surestimation, la modification du modèle morphologique et/ou la modification du comportement mécanique à l'interface entre les charges et la matrice. L'utilisation de la méthode de calcul de champs par transformée de Fourier a permis de compléter l'étude de VER par l'introduction des conditions aux limites périodiques. Les résulats obtenus par cette méthode ont confirmé la surestimation des propriétés du mélange $B14\%$.

Sans avoir pu atteindre les valeurs expérimentales du module de cisaillement et de la conductivité électrique, on a néanmoins démontré l'utilité de vouloir modéliser la morphologie réelle des microstructures. On a en effet pu souligner le caractère prédictif des calculs par éléments finis vis-à-vis des conditions de mélangeage en étudiant deux mélanges de deux séries différentes. En effet, on retrouve, par le calcul par éléments finis, l'écart en pourcentage sur les modules de cisaillement entre les mélanges $A14\%$ et $B14\%$ obtenu expérimentalement.

Conclusions

Cette thèse avait pour objectif de déterminer les propriétés macroscopiques effectives d'un élastomère chargé à partir de la connaissance de sa microstructure. On a développé une méthode qu'on a choisie suffisamment générale pour pouvoir être utilisée pour de nombreux autres matériaux.

Dans un premier temps, on a modélisé la morphologie de la microstructure en utilisant des modèles d'ensembles aléatoires de type schémas Booléens multi-échelles. Le modèle est constitué de trois schémas Booléens pour représenter chaque échelle de la microstructure. Ces échelles, observables sur des images de microscopie à transmission sont la particule, l'agrégat et la matrice. On a mis en place une méthode d'identification des paramètres du modèle qui trouve son originalité dans la technique d'optimisation sur des simulations de microstructures par rapport aux moments statistiques. On a ensuite amélioré le modèle en enrichissant la description morphologique des échelles en s'appuyant sur des données expérimentales de mesure de forme, faites sur 5000 agrégats. On a enfin validé le modèle vis-à-vis des critères de percolation globale.

Dans un second temps, on s'est consacré au calcul d'homogénéisation de microstructures par éléments finis. Dans une première étape, on a réalisé des calculs d'homogénéisation périodique dans le but d'estimer les propriétés d'un élastomère chargé possédant un agencement périodique de ses renforts.
Dans une seconde étape, on a réalisé des calculs de microstructures « réalistes » simulées pour déterminer les propriétés effectives d'un des élastomères chargés de l'étude, qui est le mélange $B14\%$. On a, en particulier, déterminé une taille de volume représentatif pour le module de cisaillement et pour la conductivité électrique et ce, par une méthode statistique et numérique. De nombreux outils ont été explorés pour mener à bien ce travail, comme le maillage de microstructure ou encore le calcul parallèle appliqué aux matériaux fortement contrastés et possédant des morphologies de microstructure complexes.
Dans les deux cas, on a également analysé les champs locaux de déformation et de contrainte en cherchant à mettre en évidence les phénomènes de confinement et d'amplification des déformations de la matrice élastomère entre les charges de noir de carbone.

Une collaboration avec le Centre de Morphologie Mathématique (F. Willot et D. Jeulin) a permis de compléter l'étude de détermination des propriétés effectives à partir de calculs par transformée de Fourier pour les conditions aux limites périodiques. On rappelle que ces conditions aux limites n'ont pas pu être utilisées dans les calculs par éléments finis pour des difficultés liées à la périodisation du maillage.

L'ensemble des résultats a été largement discuté dans le chapitre X. Pour résumer, on a pu constater une surestimation des propriétés effectives vis-à-vis des grandeurs expérimentales. On a envisagé d'explorer deux voies : l'une porte sur l'amélioration du modèle morphologique en travaillant sur la structure de l'agrégat. L'autre concerne les hypothèses faites actuellement sur le comportement à l'interface, qui ne prendraient pas en compte certains phénomènes locaux entre les charges et la matrice. Malgré cette surestimation, on a pu démontrer l'intérêt de chercher à modéliser la morphologie réelle de la microstructure pour prédire les effets de conditions de mélangeage par le calcul par éléments finis. On a pour cela étudié un second mélange de la série A chargé à 14%. Les résultats ont montré qu'on était capable de prédire les écarts de module de cisaillement entre deux mélanges possédant des temps de mélangeage différents.

Perspectives

Dans ce mémoire, on a étudié le comportement des élastomères chargés, en lien avec la microstructure, dans le cas d'un comportement élastique linéaire isotrope de la matrice élastomère.

On peut envisager d'introduire de la viscoélasticité linéaire pour chercher à mettre en évidence des éventuels effets sur le comportement macroscopique du matériau dus à l'introduction de charges dans la matrice élastomère. On caractérise la viscosité du matériau en réalisant des essais de relaxation pour lesquels on mesure un taux de relaxation des contraintes.

Il a été observé [Omnès, 2007] qu'en augmentant la fraction volumique de charges dans l'élastomère, on augmentait le taux de relaxation des contraintes. Une étude est en cours au Centre des Matériaux de Mines-ParisTech, avec la soumission d'un article[1] pour l'ECCMR-2009 (European Conference on Constitutive Model of Rubber), sur l'étude de l'influence du taux de charges sur les phénomènes de relaxation en considérant pour la matrice un comportement viscoélastique linéaire. On souhaite, dans une première étape, comprendre les origines de ce phénomène avec les calculs périodiques sur les cellules tétrakaidécaédriques. On pourra ensuite imaginer étendre ces calculs aux cas de microstructures plus complexes comme celles présentées dans ce mémoire.

On peut également envisager de considérer un comportement non linéaire de la matrice élastomère c'est-à-dire lorsque le module de rigidité évolue avec la déformation. Il existe deux phénomènes caractéristiques : l'effet Payne et la rigidification pour des plus grandes déformations.

On a constaté, à l'issu des essais dynamiques (Chapitre II), que la dispersion des charges dans la matrice avait un effet remarquable sur l'effet Payne. Les mélanges les moins bien dispersés présentaient un effet Payne fortement marqué qui se traduit par une chute de module de rigidité avec la déformation. On a constaté que l'écart entre les rigidités des différents mélanges à 100% de déformation, était beaucoup moins important qu'à 0%. Lorsque la matrice se déforme on suppose qu'un réarrangement des charges opère et donc une nouvelle dispersion qui apparaît.

On peut imaginer que, quelle que soit la dispersion initiale des charges dans la matrice selon le mélange, la microstructure évolue avec la déformation jusqu'à tendre vers une microstructure peu différente d'un mélange à l'autre et qui présente une certaine rigidité. C'est ainsi qu'on pourrait, entre autres, interpréter la diminution des écarts entre les modules de rigidités des différents mélanges pour des grandes déformations. Il serait intéressant, par des essais *in situ* d'observer l'évolution de la microstructure avec la déformation. On pourrait ainsi imaginer reproduire par le calcul par éléments finis de microstructure, et peut-être mieux cerner, l'influence de la dispersion des charges sur cette non-linéarité.

[1] Auteurs : L. Laiarinandrasana, A. Jean, S. Forest, D. Jeulin

Pour des plus grandes déformations, on observe un redressement de la courbe de comportement d'un élastomère chargé qui se traduit par une augmentation de la rigidité du matériau. Cela est principalement dû à une réorganisation des chaînes macromoléculaires de l'élastomère qui vont s'ordonner dans la direction de sollicitation jusqu'à atteindre leur limite d'extensibilité. En se réalignant, les chaînes modifient inévitablement la dispersion des charges dans la matrice, en tendant vers une microstructure fortement anisotrope. Il serait possible de reproduire ces effets par le calcul par éléments finis de microstructures, en utilisant des modèles entropiques hyperélastiques de la matrice élastomère [Arruda and Boyce, 1993].

Dans ces deux derniers cas, ces phénomènes apparaissent pour des déformations relativement importantes, surtout pour la rigidification. Dans le cas du calcul parallèle il serait alors nécessaire d'envisager l'introduction de techniques de remaillage afin de ne pas altérer la forme des sous-domaines et des éléments à cause des fortes déformations que subit le matériau.

Dans la comparaison des tailles de Volume Elémentaire Représentatif obtenus pour le module de cisaillement par le calcul par éléments finis et par la technique de transformée de Fourier, on a pu confirmer que la taille du VER obtenu pour un calcul avec des conditions homogènes statiques était plus importante que celle obtenue dans le cas de conditions périodiques. On s'intéresse actuellement à trouver une méthode qui permettrait de périodiser un maillage libre d'une microstructure aléatoire. On présente les premiers résultats dans l'annexe E.

Bibliographie

[Arruda and Boyce, 1993] Arruda, E. and Boyce, M. (1993). A three-dimensional consitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic material. *J. Mech. Phys. Solids*, 41 :389–412.

[Bendhia, 1998] Bendhia, H. (1998). Multiscale mechanical problems : the arlequin method. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, 326 :899–904.

[Bensoussan et al., 1978] Bensoussan, A., J.L., L., and Papanicolaou, G. (1978). *Asymptotic Analysis for Periodic Structures*. North-Holland.

[Benveniste and Miloh, 2001] Benveniste, Y. and Miloh, T. (2001). Imperfect soft and stiff interfaces in two-dimensionnal elasticity. *Mechanics of Materials*, (33) :309–323.

[Beran, 1968] Beran, M. (1968). *Statistical Continuum Theory*. J. Wiley, New York.

[Berveiller and Zaoui, 1979] Berveiller, M. and Zaoui, A. (1979). An extension of the self-consistent scheme to plasticity-flowing polycristals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 26 :325–344.

[Bhardwaj et al., 1998] Bhardwaj, M., Day, D., Farhat, C., Lesoinne, M., Pierson, K., and Rixen, D. (1998). Application of the feti methode to asci problems-scalability results on 1000 processors and discussion of highly heterogeneous problems. *Int. J. Numer. Meth. Eng.*, 47 :513–535.

[Budiansky, 1965] Budiansky, B. (1965). On the elastic moduli of some heterogeneous materials. *Journal of Mechanics of Physics and solids*, 13 :223–227.

[Burteau et al., 2007] Burteau, A., Bartout, J.-D., NGuyen, F., Forest, S., Bienvenu, Y., S., S., and Naumann, D. (2007). Investigation of representative volume element size for the mechanical properties of open-cell nickel foams. In Louis-Phillippe Lefebvre, J. B. and Dunand, D. C., editors, *METFOAM 2007*, National Research Council of Canada.

[Cailletaud et al., 1994] Cailletaud, G., Jeulin, D., and Rolland, P. (1994). Size effect on elastic properties of random composites. *Engineering Computations*, 11.

[Christensen, 1979] Christensen, R. (1979). *Mechanics of Composite Materials*. A wiley-Interscience-Publication, Wiley ans Sons.

[Delarue, 2001] Delarue, A. (2001). *Prévision du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie*. PhD thesis, École des Mines de Paris.

[Diard, 2001] Diard, O. (2001). *Un exemple de couplage, comportement-endommagement-environnement, dans les polycristaux*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris - PariTech.

[Dillard, 2004] Dillard, T. (2004). *Caractérisation et simulation numérique du comportement mécanique des mousses de nickel : morphologie tridimensionnelle, réponse élastoplastique et rupture*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris - PariTech.

[Donnet, 2003] Donnet, J. (2003). Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement. *Composites Science and Technology*, (63) :1085–1088.

[Einstein, 1906] Einstein, A. (1906). Eine neue bestimmung der molekul-dimensionen. *Ann. Physik*, 19 :289–306.

[Einstein, 1911] Einstein, A. (1911). Berichtigung zu meiner arbeit : Eine neue bestimmung der molekul-dimensionen. *Ann. Physik*, 34 :591–592.

[Farhat et al., 2001] Farhat, C., Lesoinne, M., LeTallec, P., Pierson, K., and Rixen, D. (2001). Feti-dp : a dual-primal unified feti method - part i : a faster alternative to the two-level feti method. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 50 :1523–1544.

[Farhat et al., 2000] Farhat, C., Lesoinne, M., and Pierson, K. (2000). A scalable dual-primal domain decomposition method. *Numer. Lin. Alg. Appl.*, (7) :687–714.

[Farhat and Roux, 1991] Farhat, C. and Roux, F.-X. (1991). A method of finite element tearing and interconnecting and its parallel solution algorithm. *Int. J. Numer. Meth. Eng.*, 32 :1205–1227.

[Feyel and Chaboche, 2000] Feyel, F. and Chaboche, J. (2000). FE^2 multiscale approach for modeling the elastoviscoplastic behavior of long fibre sic/ti composite materials. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 183 :309–330.

[Frey and Georges, 1999] Frey, P. and Georges, P. (1999). *Maillages, applications aux éléments finis*. HERMES.

[Georges and Borouchaki, 1997] Georges, P. and Borouchaki, H. (1997). *Triangulation de Delaunay et maillage, applications aux éléments finis*. HERMES.

[Gérard, 2008] Gérard, C. (2008). *Mesures de champs et identification de modèles de plasticité cristalline*. PhD thesis, Université Paris XIII.

[Gosselet and Rey, 2007] Gosselet, P. and Rey, C. (2007). Non-overlaping domain decomposition methods in structural mechanics. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, pages 2749–2764.

[Gosselet et al., 2002] Gosselet, P., Rey, C., Dasset, P., and Léné, F. (2002). A domain decomposition method for quasi-incompresssible formulations with discontinuous pressure field. *Revue européenne des éléments finis*, (11) :363–377.

[Gosselet et al., 2003a] Gosselet, P., Rey, C., and Rixen, D. (2003a). Etude comparative des méthodes de décomposition de domaine primal et duale : vers une meilleure initialisation de feti. Nice, France. 16ème Congrés Francais de Mécanique.

[Gosselet et al., 2003b] Gosselet, P., Rey, C., and Rixen, D. (2003b). On the initial estimate of interfaces forces in feti methods. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, (25) :2749–2764.

[Guth, 1945] Guth, E. (1945). Theory of filler reinforcement. *J. Appl. Phys.*, 16 :20–25.

[Guth and Gold, 1938] Guth, E. and Gold, . (1938). On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions. *Phys. Rev.*, 53 :322.

[Hain and Wriggers, 2001] Hain, M. and Wriggers, P. (2001). Computational homogenization of microstructural damage due to frost in hardened cement paste. *Int. J. Numer. Metho. Engng.*, 52 :139–160.

[Hashin and Shtrikman, 1963] Hashin, Z. and Shtrikman, S. (1963). A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials. *Journal of Mechanics of Physics and solids*, 11 :127–140.

[Hill, 1963] Hill, R. (1963). Elastic properties of reinforced solids : somme theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11 :357–372.

[Huet, 1991] Huet, C. (1991). Hierarchies and bounds for size effects in heterogeneous bodies. pages 127–134, Dijon, France. Sixth Symposium on Continuum Mdels and Discret Systems.

[Ionescu et al., 2007] Ionescu, I., Moës, N., Cartraud, P., Chevaugeon, N., and Béringhier, M., editors (2007). *Image-based Michromechanics Analysis Using Level Sets and the Extended Finite Elements Method*, Ecole des Mines de Paris. IWCCM17.

[Jeulin, 1991] Jeulin, D. (1991). *Modèles morphologiques de structures aléatoires et de changement d'échelle.* Habilitation à diriger des recherches, Université de Caen, France.

[Jeulin, 2001] Jeulin, D. (2001). *Caractérisation Morphologiques et Modèles de structures Aléatoires, extrait de Homogénéisation en mécanique des matériaux (tome I).* Hermès, France.

[Jeulin and Le Coënt, 1995] Jeulin, D. and Le Coënt, A., editors (1995). *Morphological Modeling of random composites in Continium Models Discrete System*, Varna, Bulgarie. 8th International Symposium.

[Jeulin and Ostoja-Starzewski, 2001] Jeulin, D. and Ostoja-Starzewski, M. (2001). *Mechanics of random and multiscale microstructures.* SpringerWienNewYork.

[Kanit et al., 2003] Kanit, T., Forest, S., Galliet, I., Mounoury, V., and Jeulin, D. (2003). Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach. *International Journal of Solids and Structures*, 40 :3647–3679.

[Klawonn and Rheinbach, 2006] Klawonn, A. and Rheinbach, O. (2006). Robust feti-dp methods for heterogeneous three dimensional elasticity problems. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 196 :1400–1414.

[Kröner, 1977] Kröner, E. (1977). Bounds for effective elastic moduli of disordered materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 25 :137–155.

[Lachihab, 2004] Lachihab, A. (2004). *Un modèle numérique pour les composites biphasés matrice-inclusions rigides : Application à la détermination des propriétés élastiques et en fatigue des enrobés bitumineux.* PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

[Lantuéjoul, 1991] Lantuéjoul, C. (1991). Ergodicity and integral range. *Journal of Microscopy*, 161 :387–403.

[Le Tallec and Vidrascu, 1993] Le Tallec, P. and Vidrascu, M. (1993). Méthodes de décomposition de domaines en calcul de structures. *Actes du premier colloque national en calcul de structures*, I :33–49.

[Leblanc, 1997] Leblanc, J. (1997). A molecular explanation for the origin of bound rubber in carbon black filled rubber compounds. *J. Applied. Polymer. Sci*, 66(2257) :115.

[Leblanc, 2002] Leblanc, J. (2002). Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, (27) :627–687.

[Lohner, 1996] Lohner, R. (1996). Progress in grid generation via advancing front technique. *Engineering with computers*, 12 :186–210.

[Lorensen and Cline, 1987] Lorensen, W. and Cline, H., editors (1987). *Marching Cubes : a high resolution 3D surface reconstruction algorithm.* SIGGRAPH.

[Madi et al., 2007] Madi, K., Forest, S., Boussuge, M., Gailliègue, S., Lataste, E., Buffière, J.-Y., Bernard, D., and Jeulin, D. (2007). Finite element simulations of the deformation of fused-cast refractories based on x-rau computed tomography. *Computational Materials Science*, 39 :224–229.

[Mandel, 1993] Mandel, J. (1993). Balancing domain decomposition. *Comm. Applied Numerical Method in Engineering*, (9) :233–241.

[Matheron, 1965] Matheron, G. (1965). *Les variables régionalisées et leur estimation.* Paris, Masson.

[Matheron, 1967] Matheron, G. (1967). *Éléments pour une théorie des milieux poreux.* Paris, Masson.

[Matheron, 1971] Matheron, G. (1971). *The theory of regionalized variables and its applications.* Paris School of Mines publications.

[Matheron, 1975] Matheron, G. (1975). *Random set and integral geometry.* J.Wiley,New York.

[Medalia, 1970] Medalia, A. (1970). Morphology of aggregates. *J. Colloid Interface Sci.*, 32(115).

[Medalia, 1971] Medalia, A. (1971). Selecting carbon blacks for dynamic properties. *Rubber World*, 168(49).

[Michel et al., 2001] Michel, J.-C., Moulinec, H., and Suquet, P. (2001). A computational method for linear and nonlinear composites with arbitrary phase contrast. *Int. J. Numer. Metho. Engng.*, 52 :139–160.

[Moreaud, 2006] Moreaud, M. (2006). *Propriétés multi-échelles et prévision du comportement diélectrique de nanocomposites.* PhD thesis, École des Mines de Paris.

[Moreaud and Jeulin, 2005] Moreaud, M. and Jeulin, D. (2005). Multi-scale simulation of random spheres aggregates : Application to nanocomposites. pages 341–348, Zakopane, Pologne. 9 ECS.

[Moreaud and Jeulin, 2006] Moreaud, M. and Jeulin, D. (2006). Percolation of multi-scale fiber aggregates. pages 269–274, Prague. 6th Int. Conf. Stereology, Spatial Statistics and Stochastic Geometry.

[Mori and Tanaka, 1973] Mori, T. and Tanaka, K. (1973). Average stress in matrix and average elastic energy of materials with missfitting inclusions. *Actal. Metal.*, 21 :571–574.

[Moulinec and Suquet, 1994] Moulinec, H. and Suquet, P. (1994). A fast numerical method for computing the linear and nonlinear mechanical properties of composites. *Comte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris*, II(318) :1417–1423.

[Omnès, 2007] Omnès, B. (2007). *Modélisation micromécanique du comportement d'élastomères chargés.* PhD thesis, Université de Bretagne-Sud.

[Omnes et al., 2008] Omnes, B., Thuillier, S., Pilvin, P., and Gillet, G. (2008). Non-linear mechanical behavior of carbon black reinforced elastomers : experiments and multiscale modelling. *Plastics, Rubber and Composites*, 37 :251–258.

[Ortiz et al., 1987] Ortiz, M., Leroy, Y., and Needleman, A. (1987). A finite element method for localized failure analysis. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 61 :189–214.

[Osipov, 2007] Osipov, N. (2007). *Génération et calcul de microstructures bainitiques. Approche locale intragranulaire de la rupture.* PhD thesis, Ecole des Mines de Paris - PariTech.

[Payne, 1962] Payne, A. (1962). The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates ii. *Journal of App. Poly. Science*, 6(368).

[Ponte Castaneda, 1989] Ponte Castaneda, P. (1989). The overall constitutive behaviour of nonlinear elastic composites. *Proc. R. Soc. Lond. A422*, pages 147–171.

[Pécastaings, 2005] Pécastaings, G. (2005). *Contribution à l'étude et à la modélisation de la mésostructure de composites polymères-noir de carbone.* PhD thesis, Université Bordeaux I.

[Reuss, 1929] Reuss, A. (1929). Berechnung der fliessgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitatsbedingung fur einekristalle. *Z. Angew. Math. Mech.*, 9 :49–59.

[Rey, 1996] Rey, C. (1996). Une technique d'accélération de la résolution de problèmes d'élasticité non linéaire par décomposition de domaines. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 322(IIb) :601–606.

[Sab, 1992] Sab, K. (1992). On the homogenization and simulation of random materials. *Eur. Journal of Mechanical Solids*, 11 :585–607.

[Sanchez-Palencia, 1974] Sanchez-Palencia, E. (1974). Comportement local et macroscopique d'un type de milieux physique hétérogènes. *Int. J. Engrg. Sci.*, 12 :331–351.

[Savary, 1998] Savary, L. (1998). *Prévision du Comportement Electromagnétique de Matériaux Composites à partir de leur Morphologie.* École des Mines de Paris.

[Savary et al., 1999] Savary, L., Jeulin, D., and Thorel, A. (1999). Morphological analysis of carbon-polymer composite materials from thick section. *Acta Stereologica*, 18(3) :297–303.

[Serra, 1982] Serra, J. (1982). Image analysis and mathematical morphology. *London Academic Press.*

[Smallwood, 1944] Smallwood, H. (1944). Limiting law of the reinforcement of rubber. *J. Appl. Phys.*, 15 :758–766.

[Stoyan et al., 1995] Stoyan, D., Kendall, W., and Mecke, J. (1995). *Stochastic geometry and its applications.* 2nd ed. New York, Wiley.

[Taylor, 2000] Taylor, R. (2000). A mixed-enhanced formulation for tetrahedral finite elements. *Int. J. Numer. Meth. Engng*, 47 :205–227.

[Terada et al., 1998] Terada, K., Ito, T., and Kikuchi, N. (1998). Characterization of the mechanical behavior of solid-fluid mixture by the homogenization method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, (153) :223–257.

[Torquato, 1998] Torquato, S. (1998). Effective stiffness tensor of omposite media-ii. application to isotropic dispersion. *Journal Mechanics and Physics of Solids*, 46 :1411–1440.

[Voigt, 1889] Voigt, W. (1889). *Wied. Ann.*, 38 :573.

[Weaire, 2008] Weaire, D. (2008). Kelvin's foam structure : a commentary. *Philosophical Magazine Letters*, 88(2) :91–102.

[Willis, 1981] Willis, J. (1981). Variational and related methods for the overall properties fo composites. *Advances in Applied Mechanics*, 21 :1–78.

[Willot and Jeulin, 2008] Willot, F. and Jeulin, D. (2008). Elastic behavior of composites containing boolean random sets of inhomogeneities. *International Journal of Engineering Science.*

[Wriggers and Moftah, 2006] Wriggers, P. and Moftah, S. (2006). Mesoscale models for concrete : homogenization and damage behaviour. *Finite Elements in Analysis and Design*, 42 :623–636.

[Zeman and Sejnoha, 2001] Zeman, J. and Sejnoha, M. (2001). Numerical evaluation of effective elastic properties of graphit fibre tow impregnated by polymer matrix. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49 :69–90.

Annexes

Annexe -A-

Le viscoanalyseur

Le viscoanalyseur est dédié à l'étude et à la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux généralement viscoélastiques. Il permet avant tout de mesurer la T_G, température de transition vitreuse mais il permet également de mesurer des modules élastiques complexes. La figure A.1 présente un schéma d'un viscoanalyseur. On place l'échantillon cylindrique, dans l'enceinte thermique.

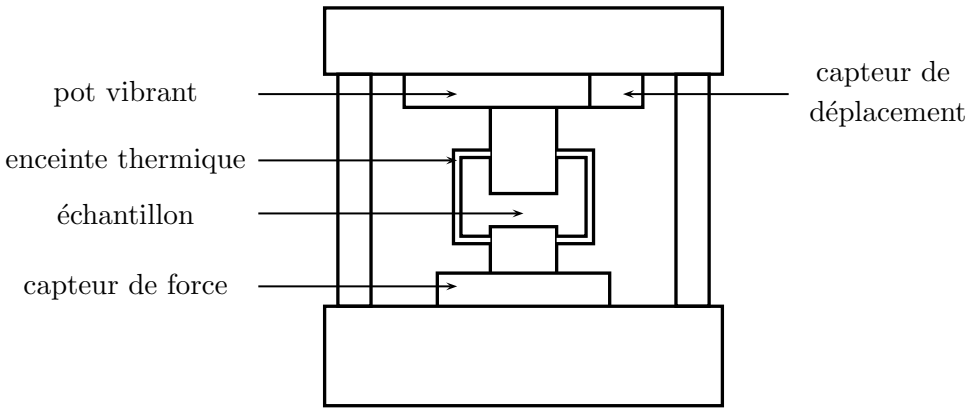


Fig. A.1 – Schéma d'un viscoanalyseur

L'essai peut se faire pour différentes gammes de température, de fréquence ou d'amplitude des déformations. Néanmoins, il existe des abaques qui définissent les gammes d'amplitude du signal de déformation possibles en fonction de la fréquence choisie. En pratique, on applique un déplacement à l'extremité supérieure à l'aide du pot vibrant et on mesure la force transmise à l'extrémité inférieure qui est fixe. A partir des mesures de déplacement et d'effort, on calcule la contrainte, la déformation et le déphasage par un traitement utilisant la transformée de

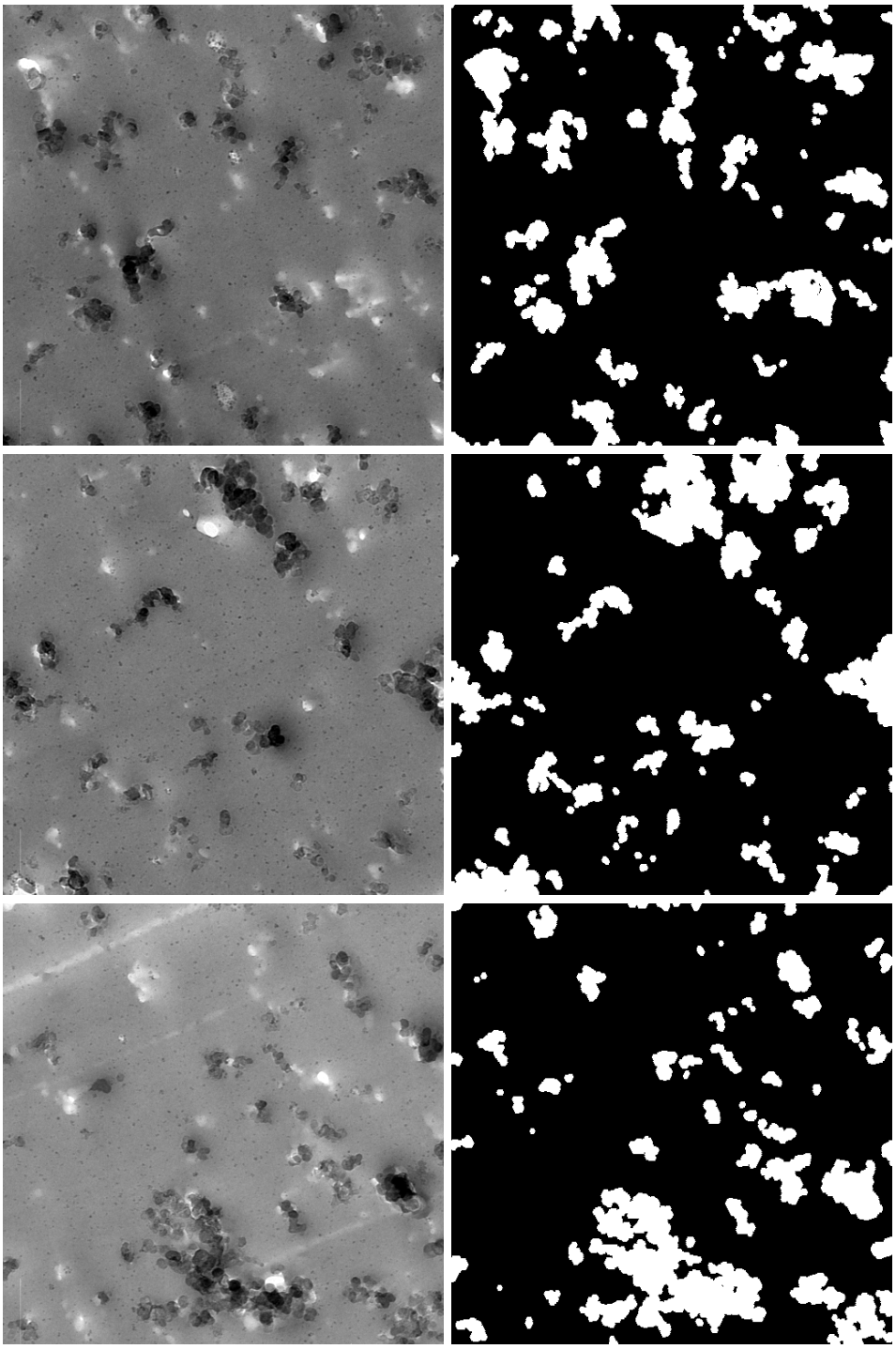
Fourier.

Annexe -B-

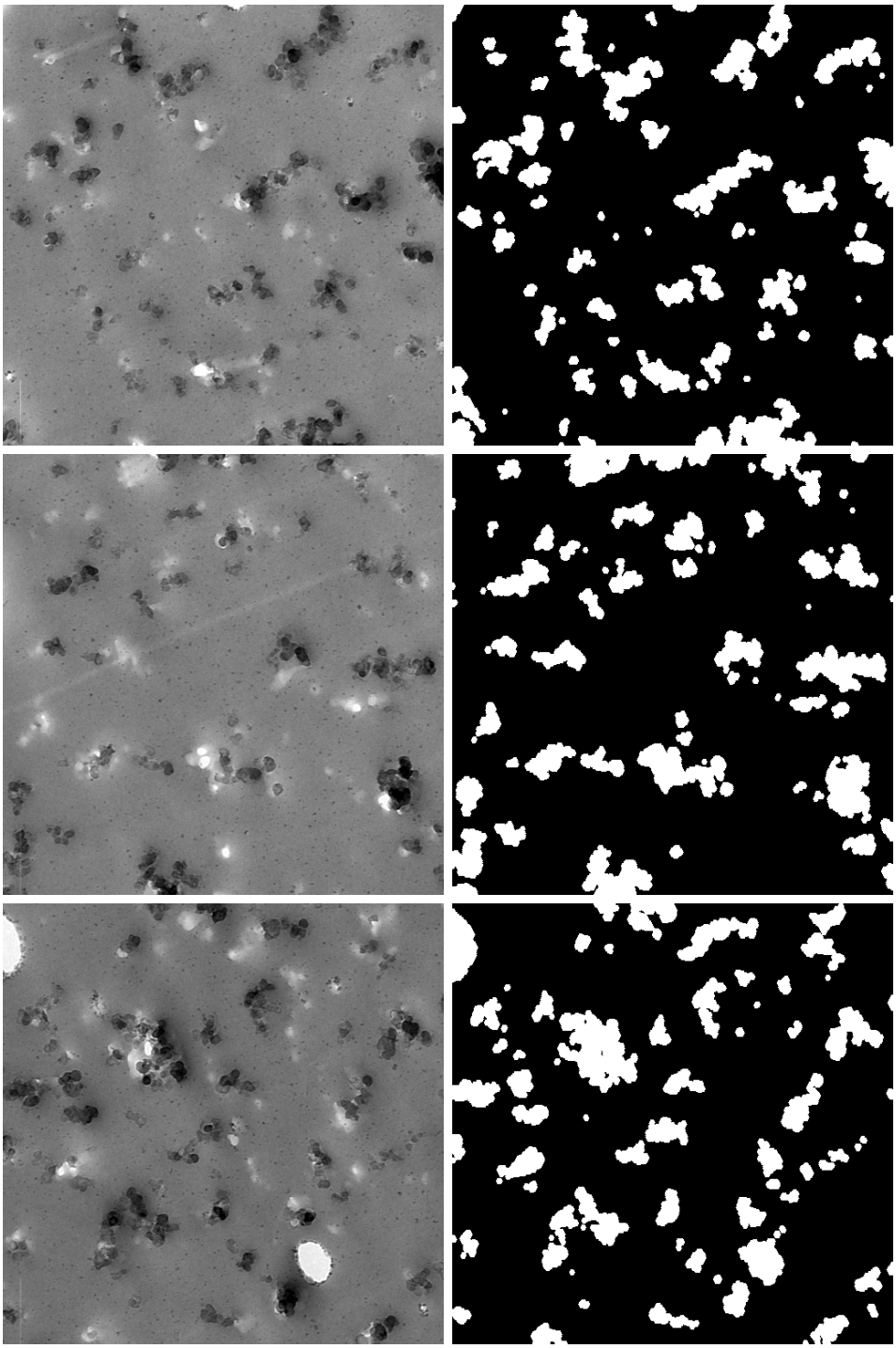
Images MET et Segmentation

On présente ici quelques clichés de microscopie électronique à transmission et les images segmentées associées pour l'ensemble des mélanges de l'étude. Les images présentées sont des clichés de 1500nm de côté.

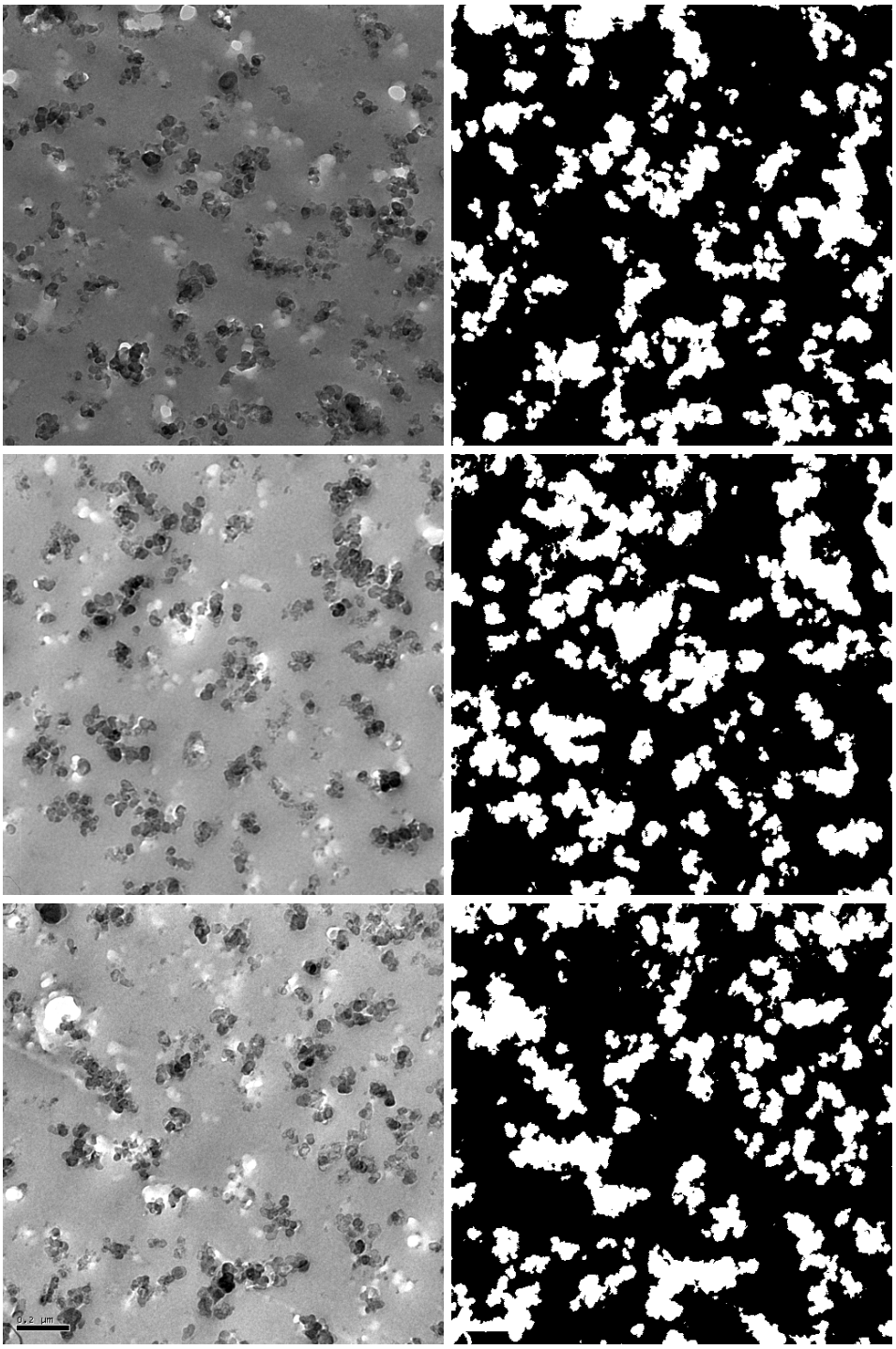
Mélange $A8\%$



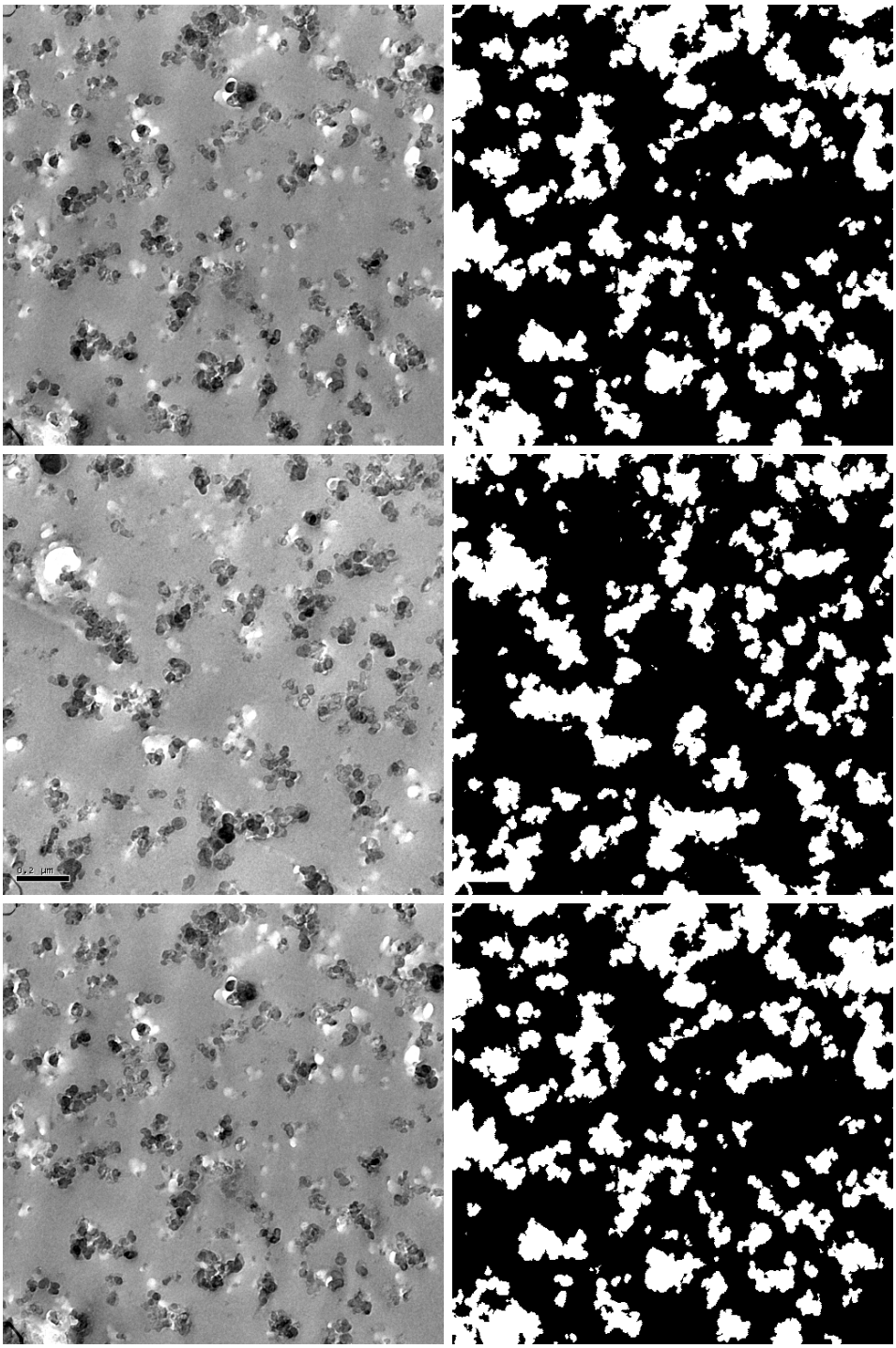
Mélange $A8\%$ (suite)



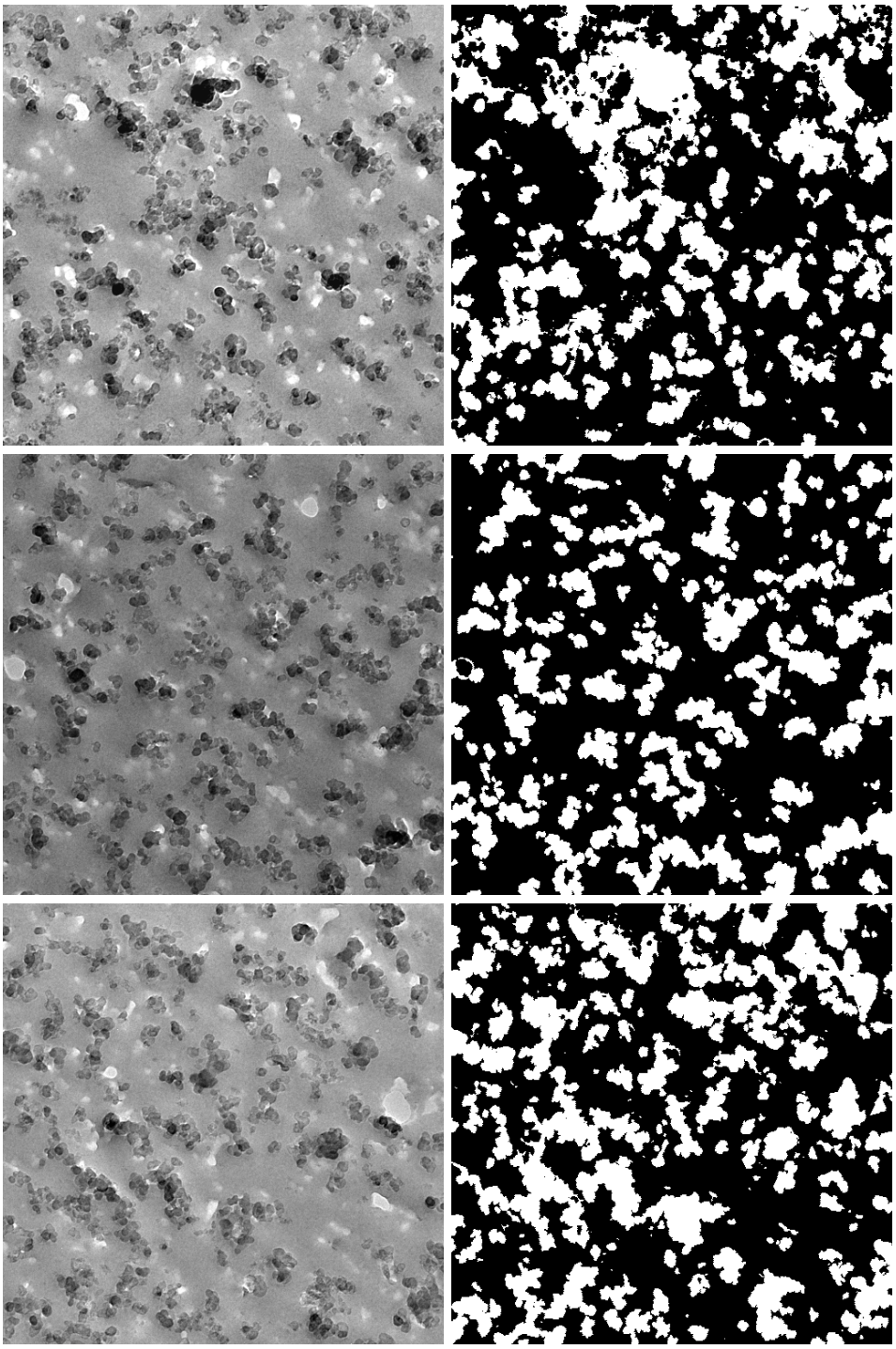
Mélange $A14\%$



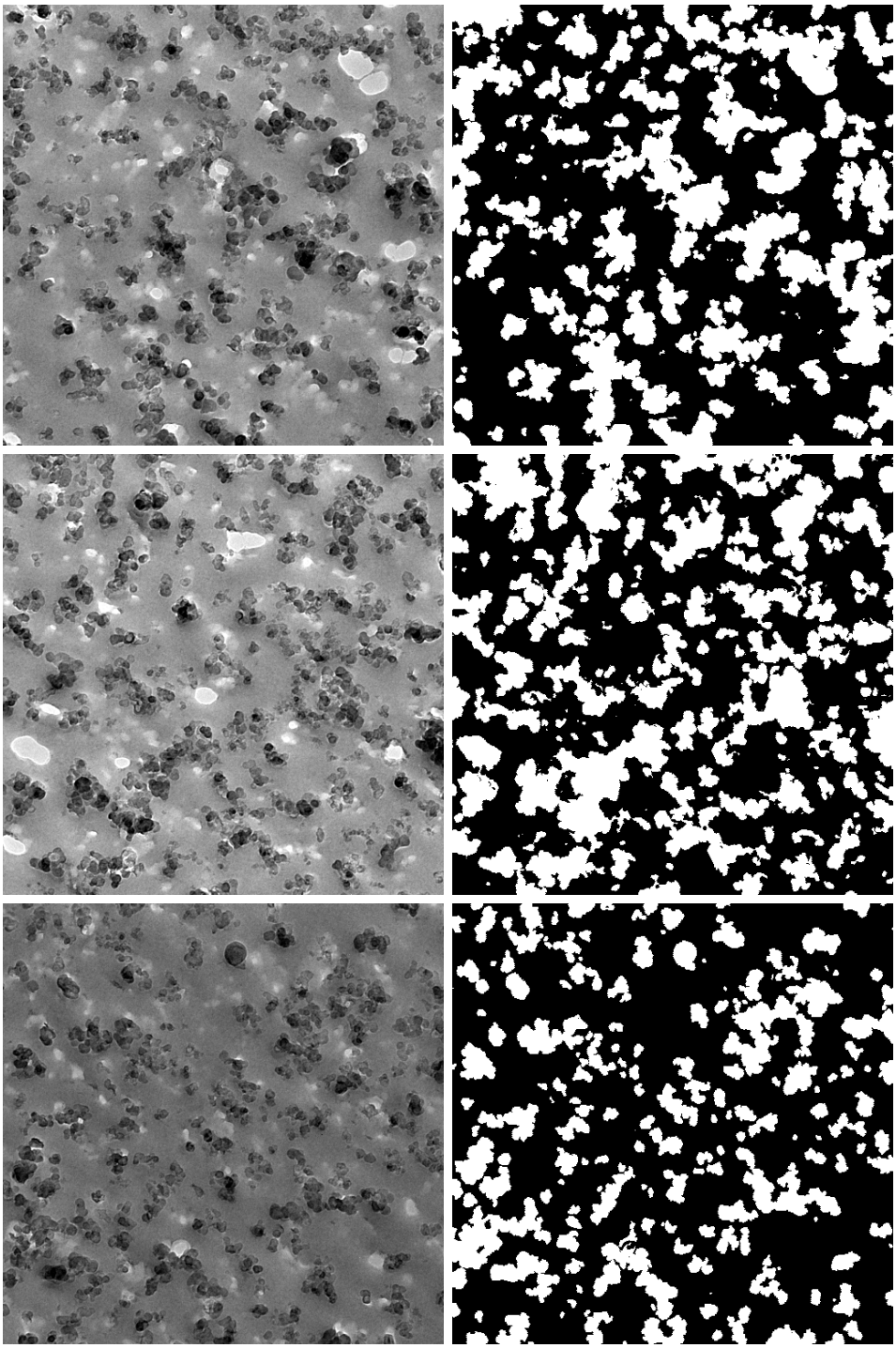
Mélange $A14\%$ (suite)



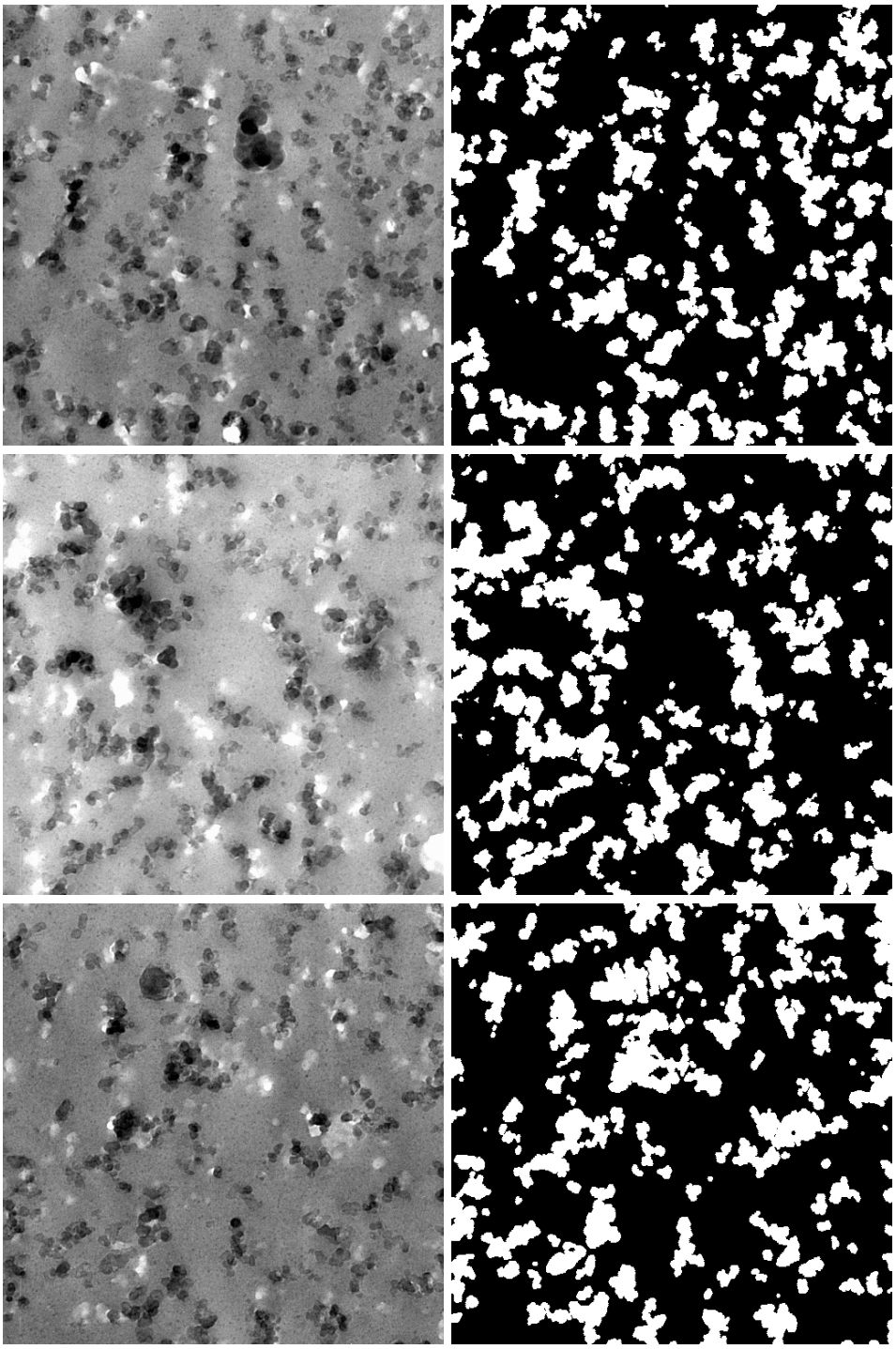
Mélange $A20\%$



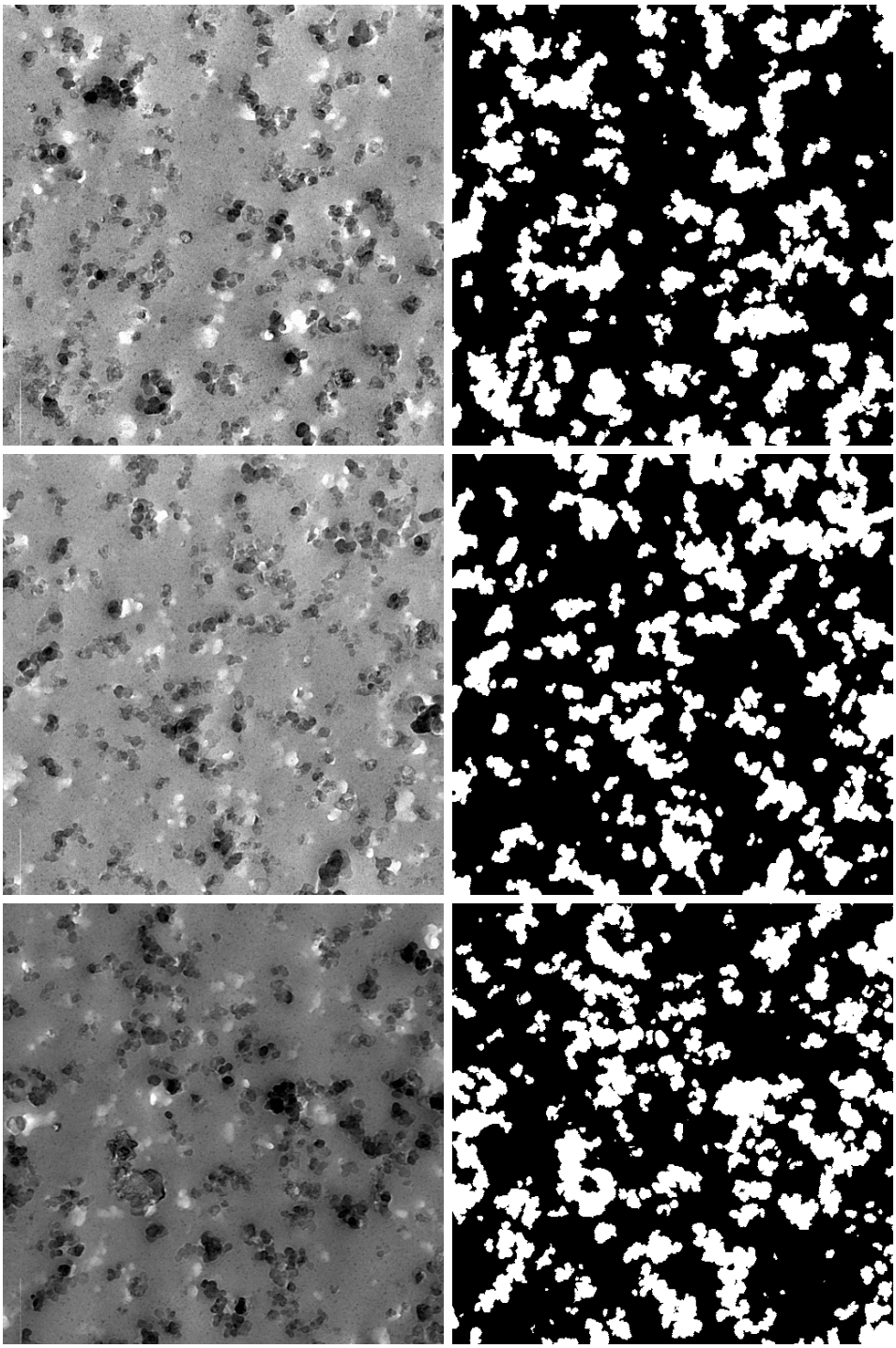
Mélange $A20\%$ (suite)



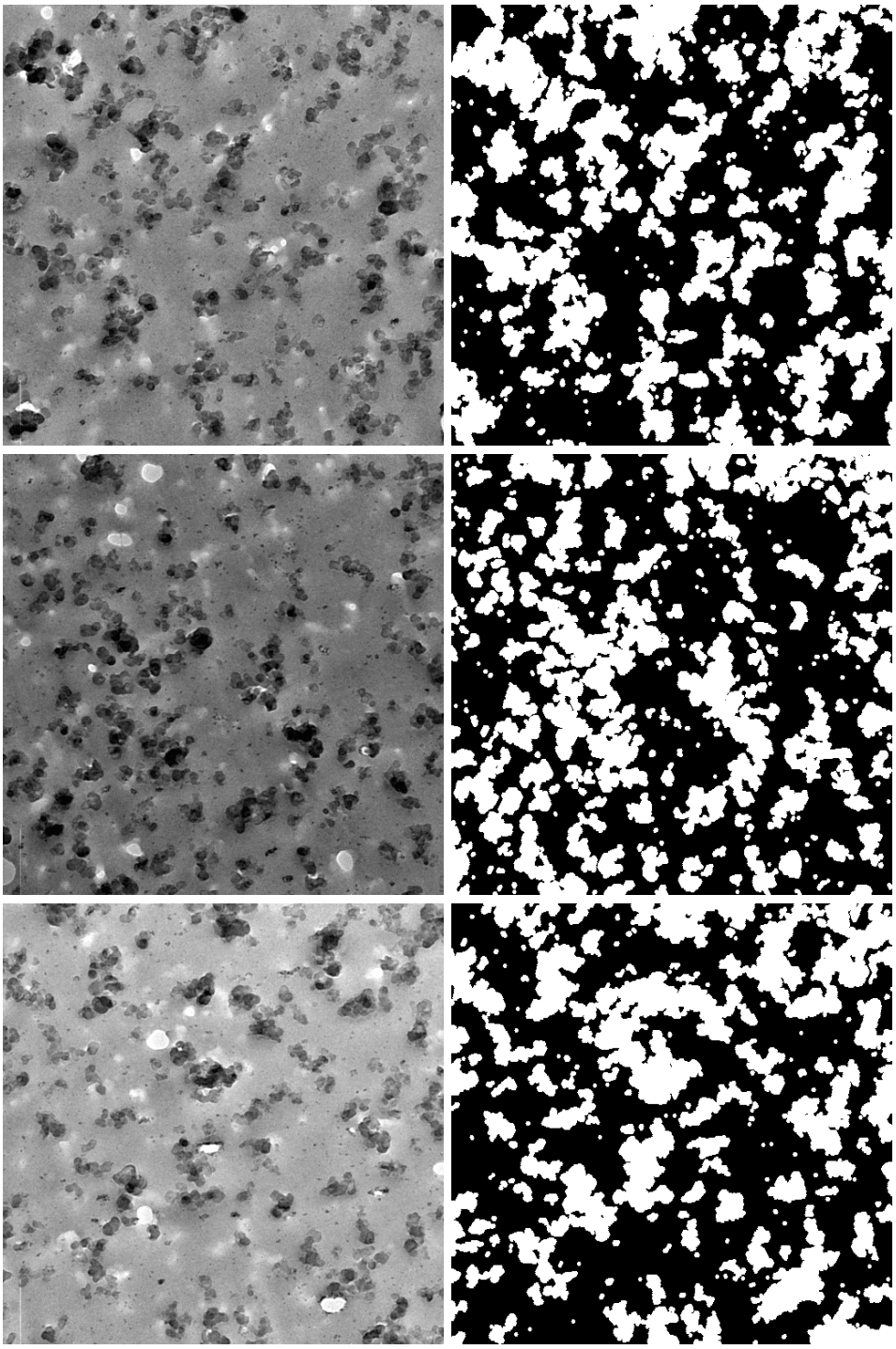
Mélange $B14\%$



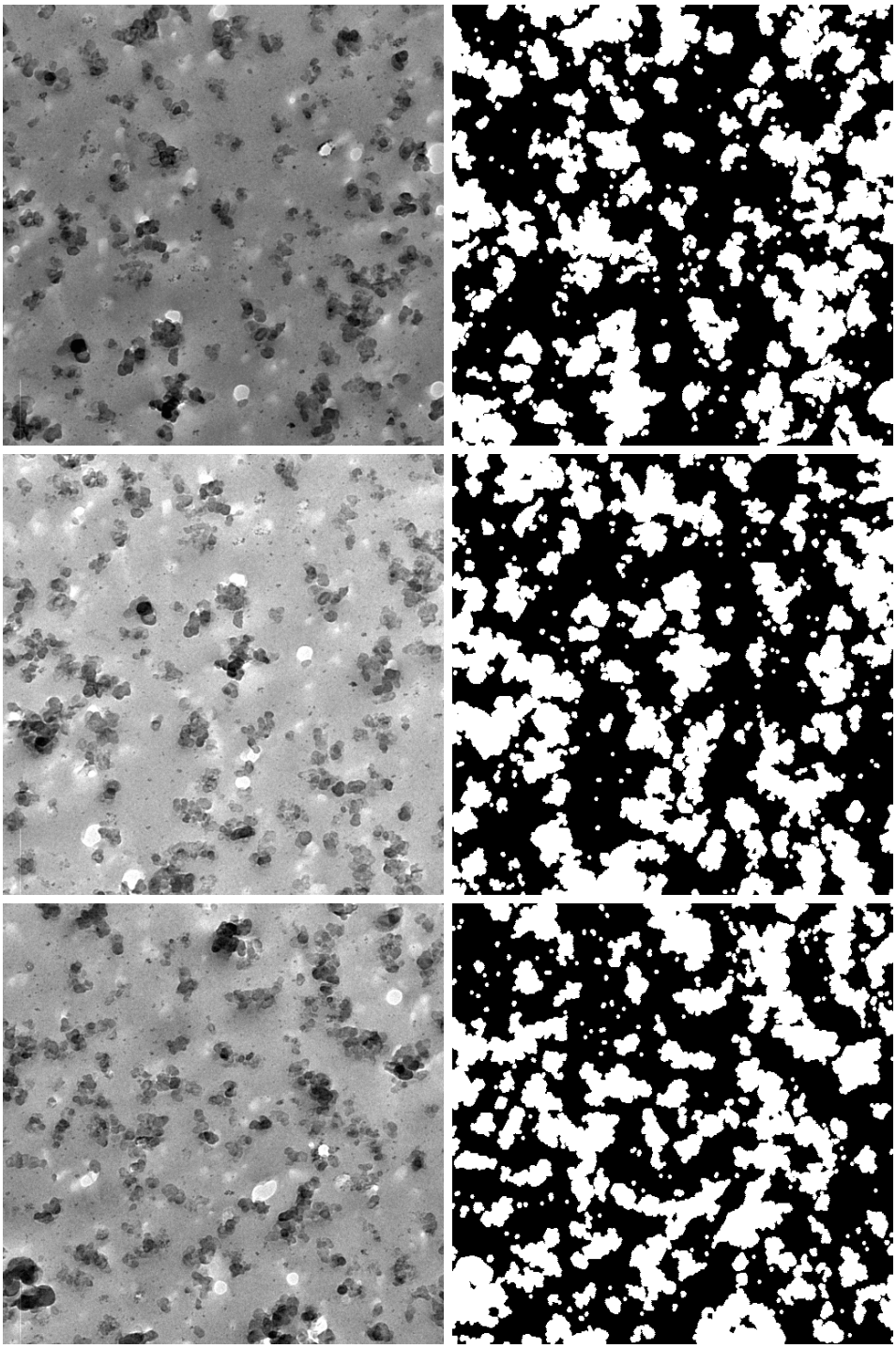
Mélange $B14\%$ (suite)



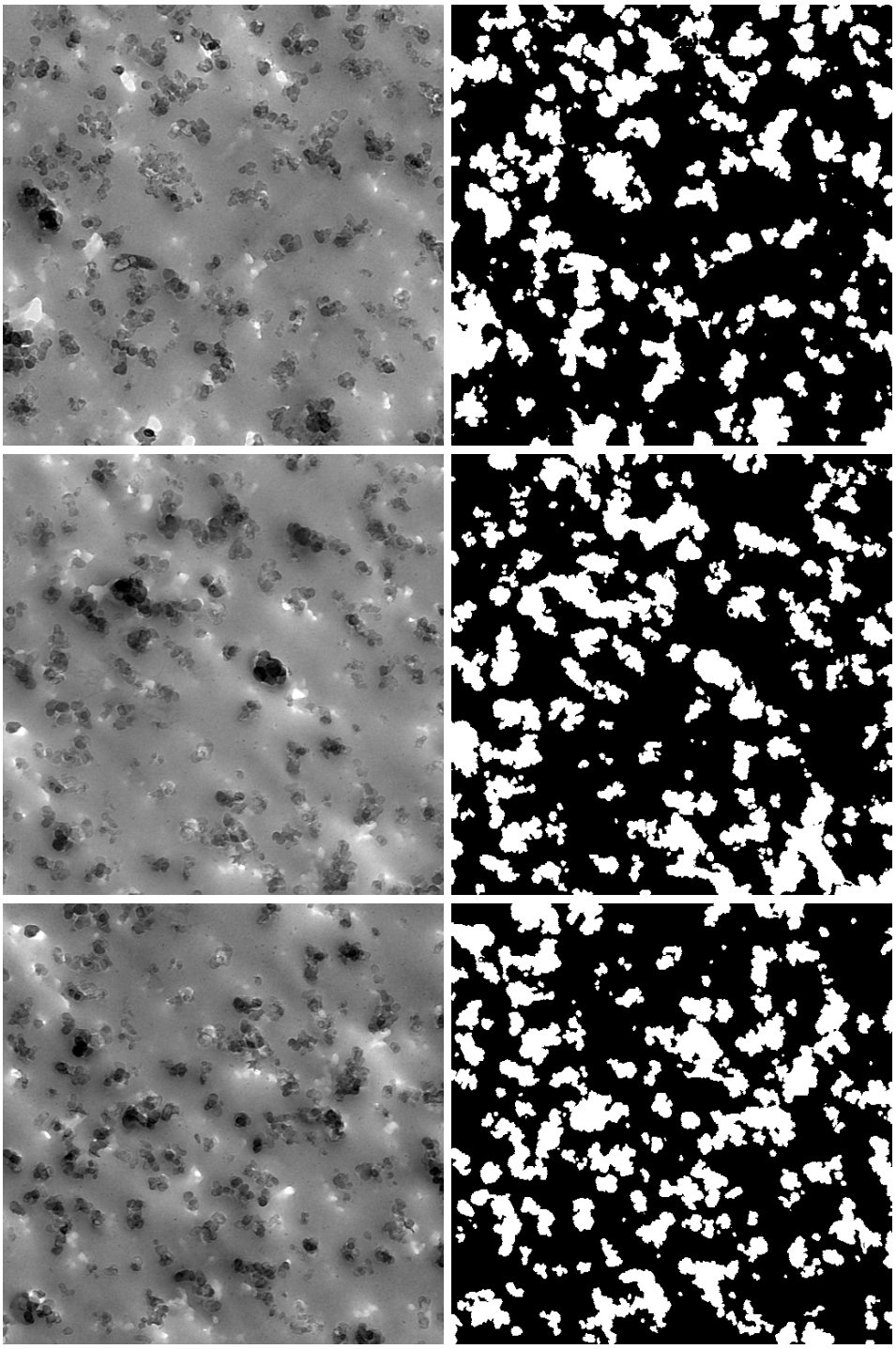
Mélange $B20\%$



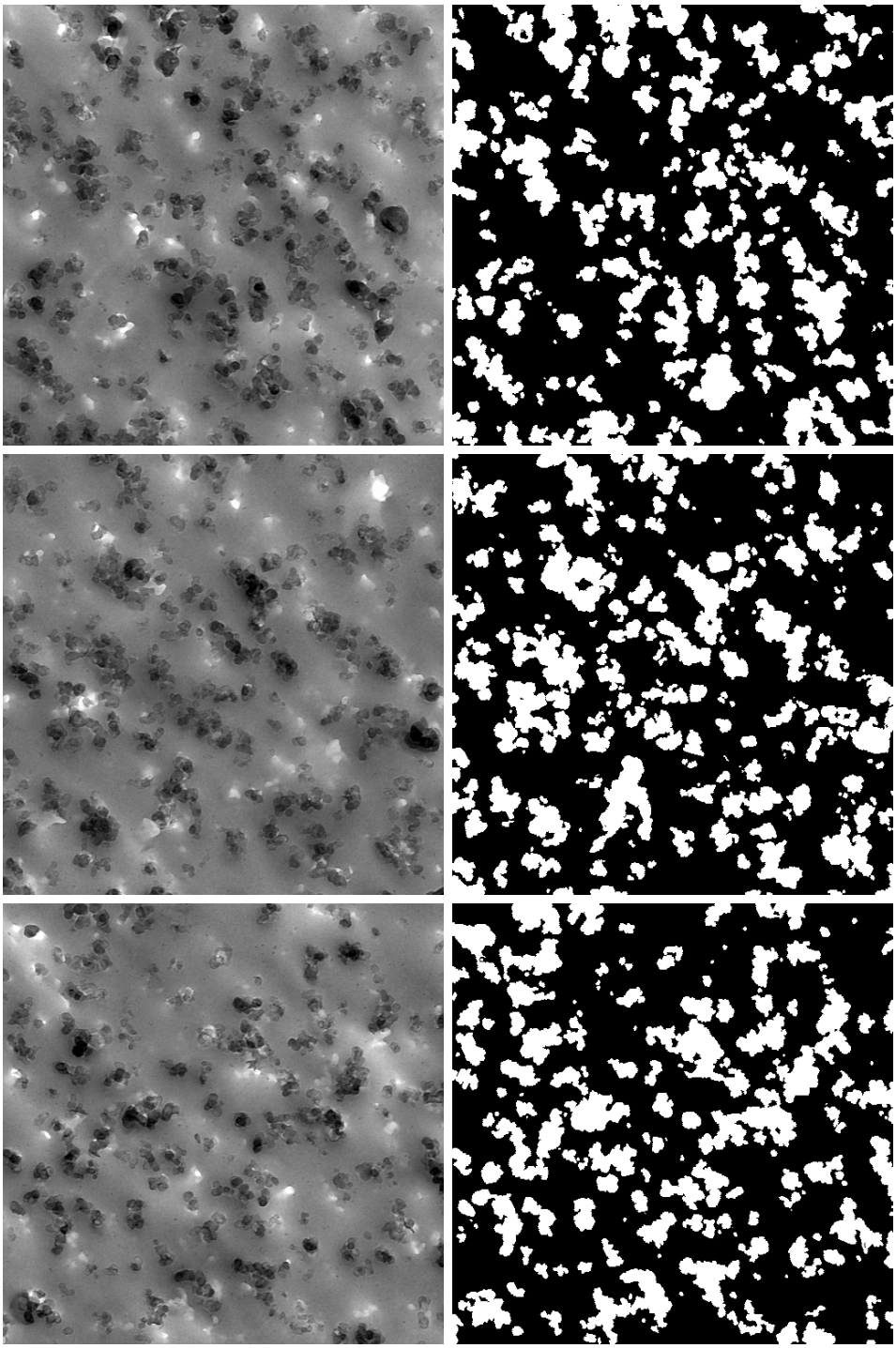
Mélange $B20\%$ (suite)



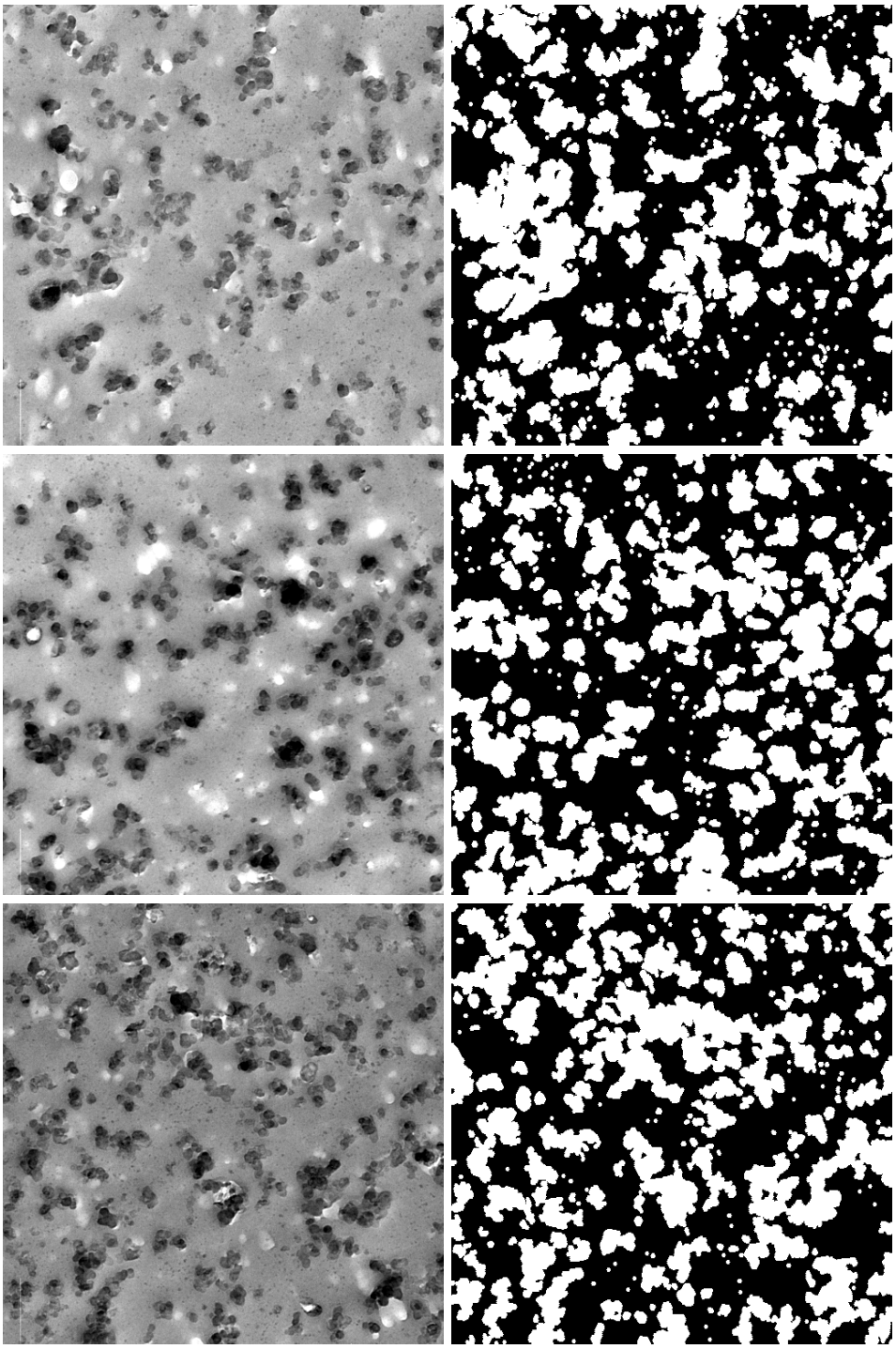
Mélange $C14\%$



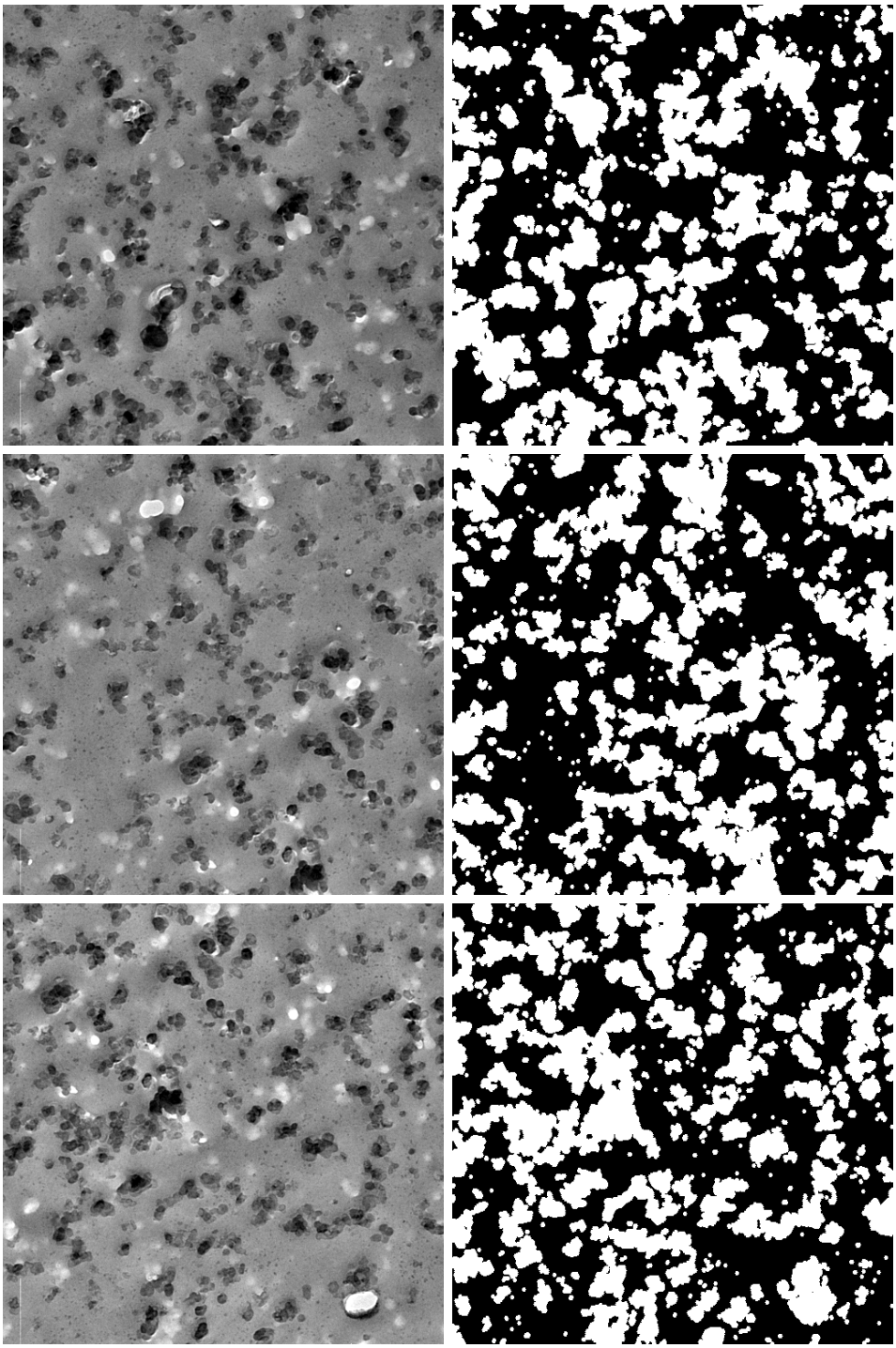
Mélange $C14\%$ (suite)



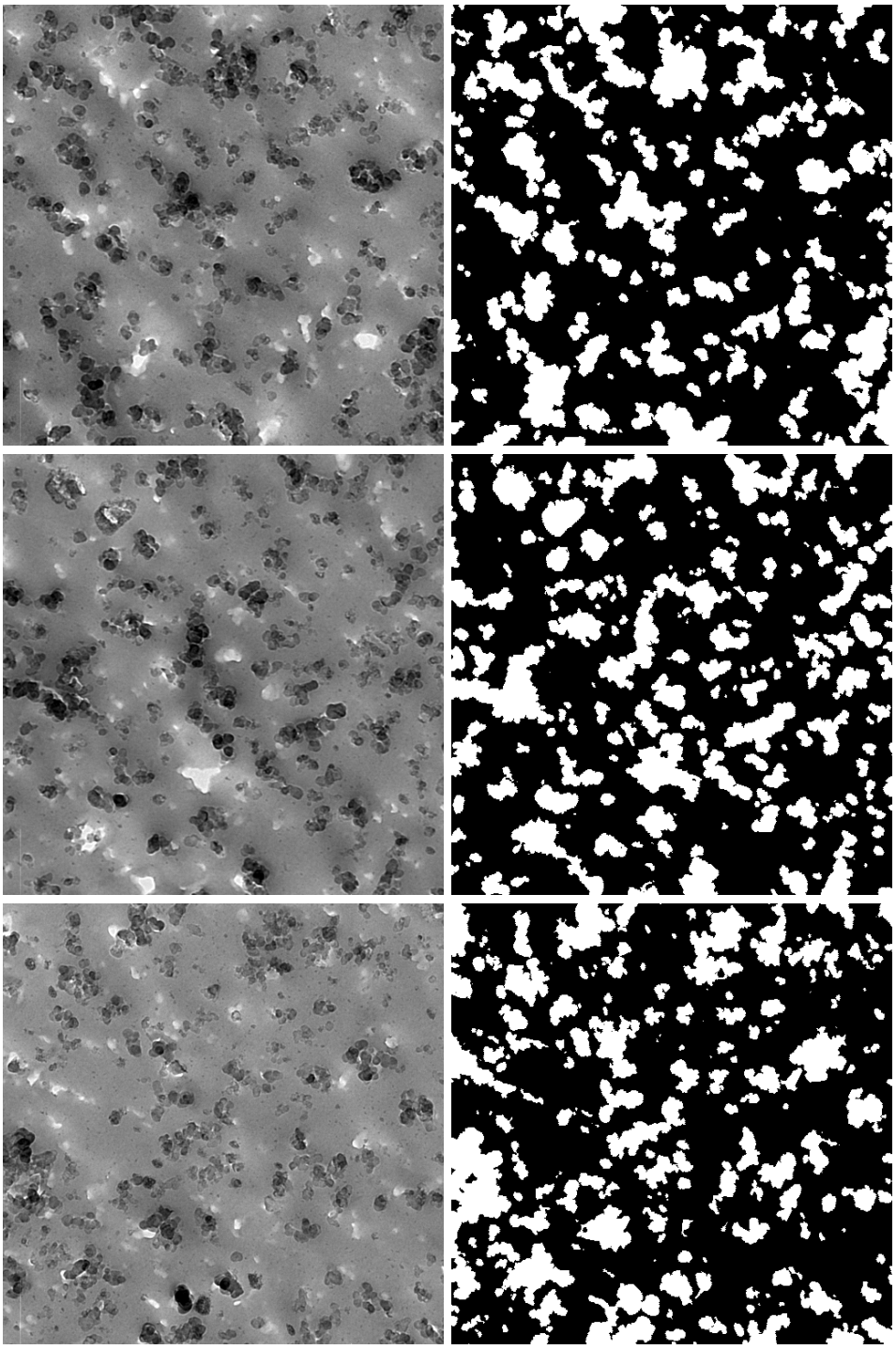
Mélange $C20\%$



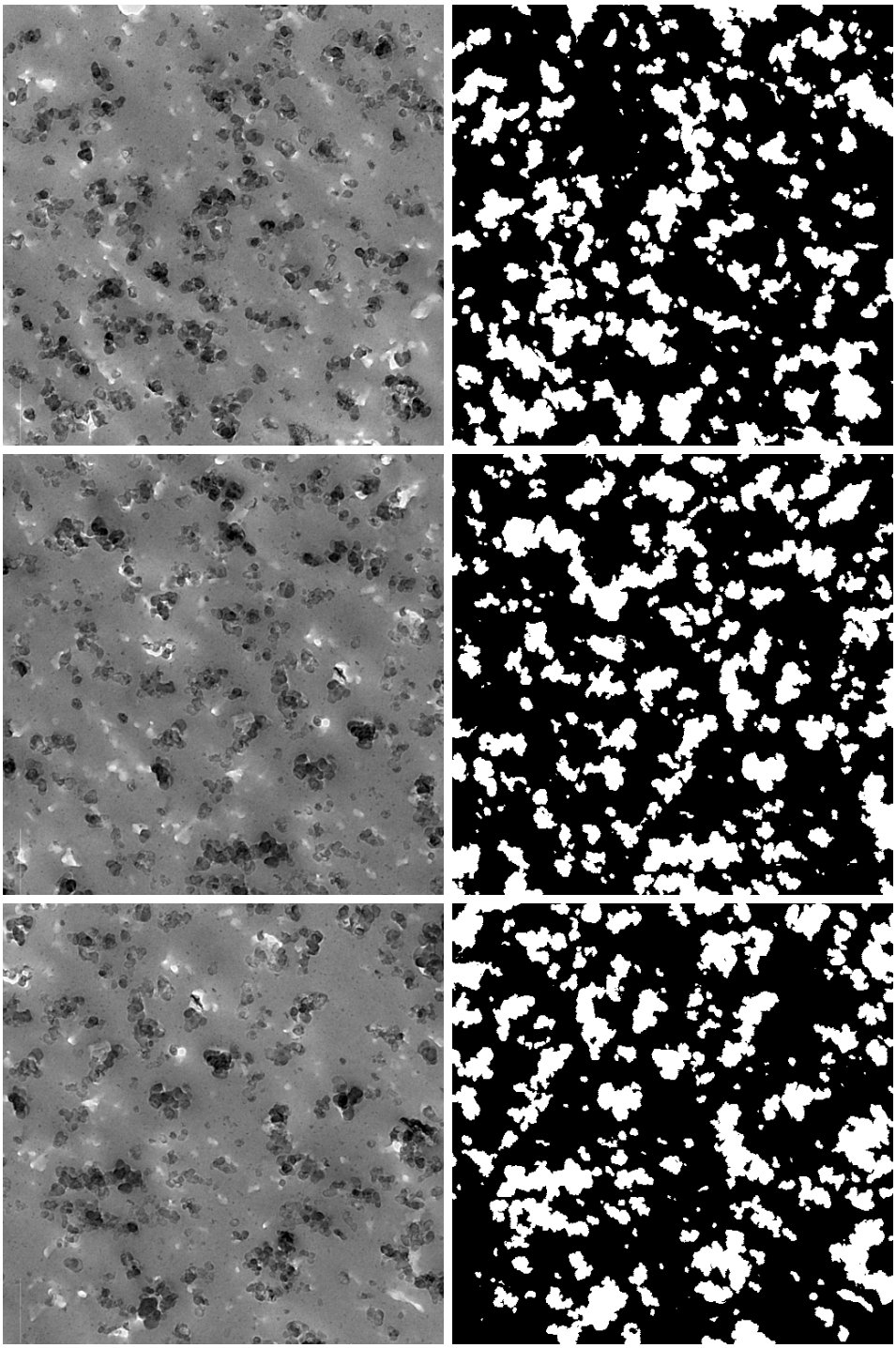
Mélange $C20\%$ (suite)



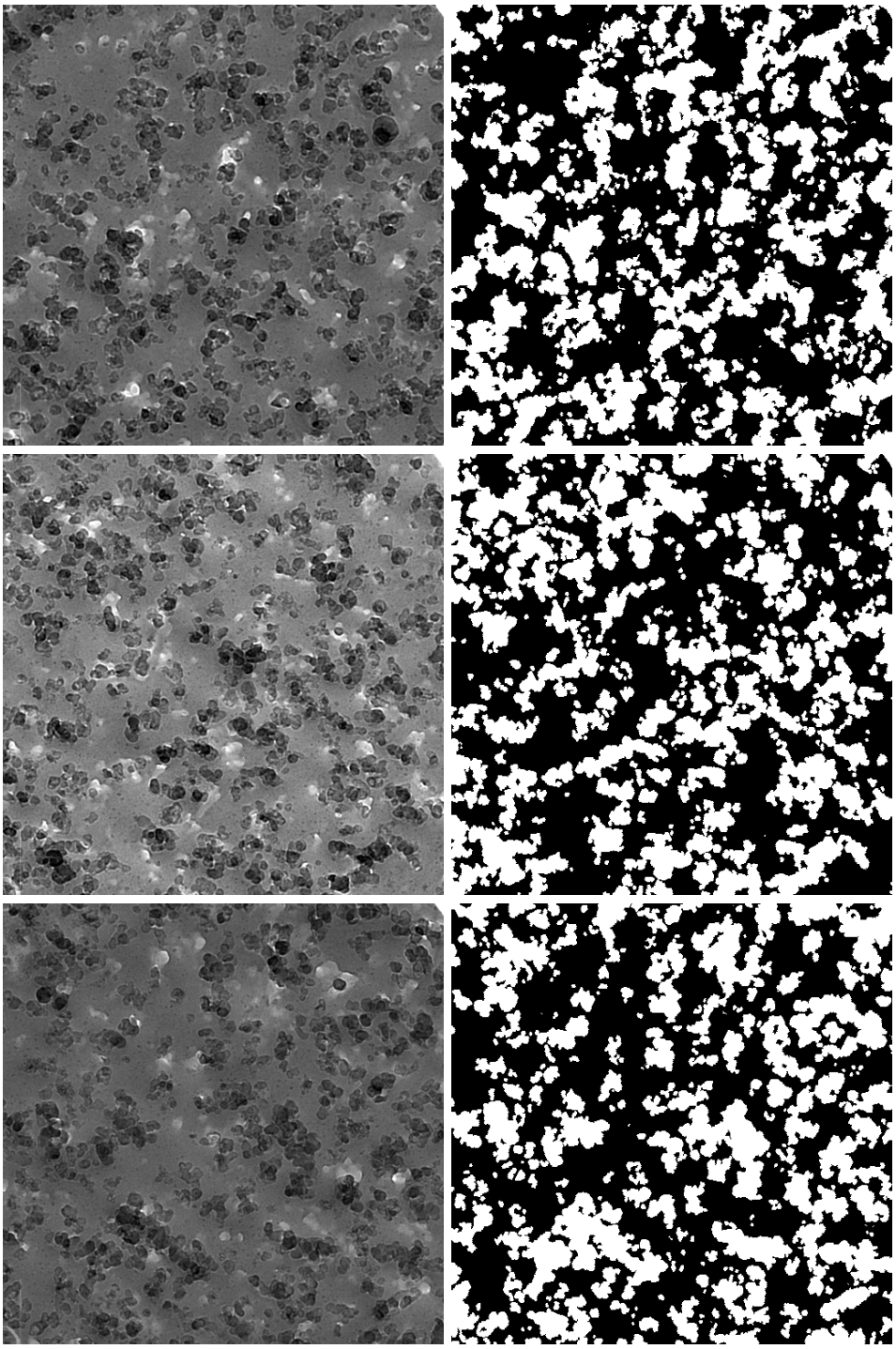
Mélange $E14\%$



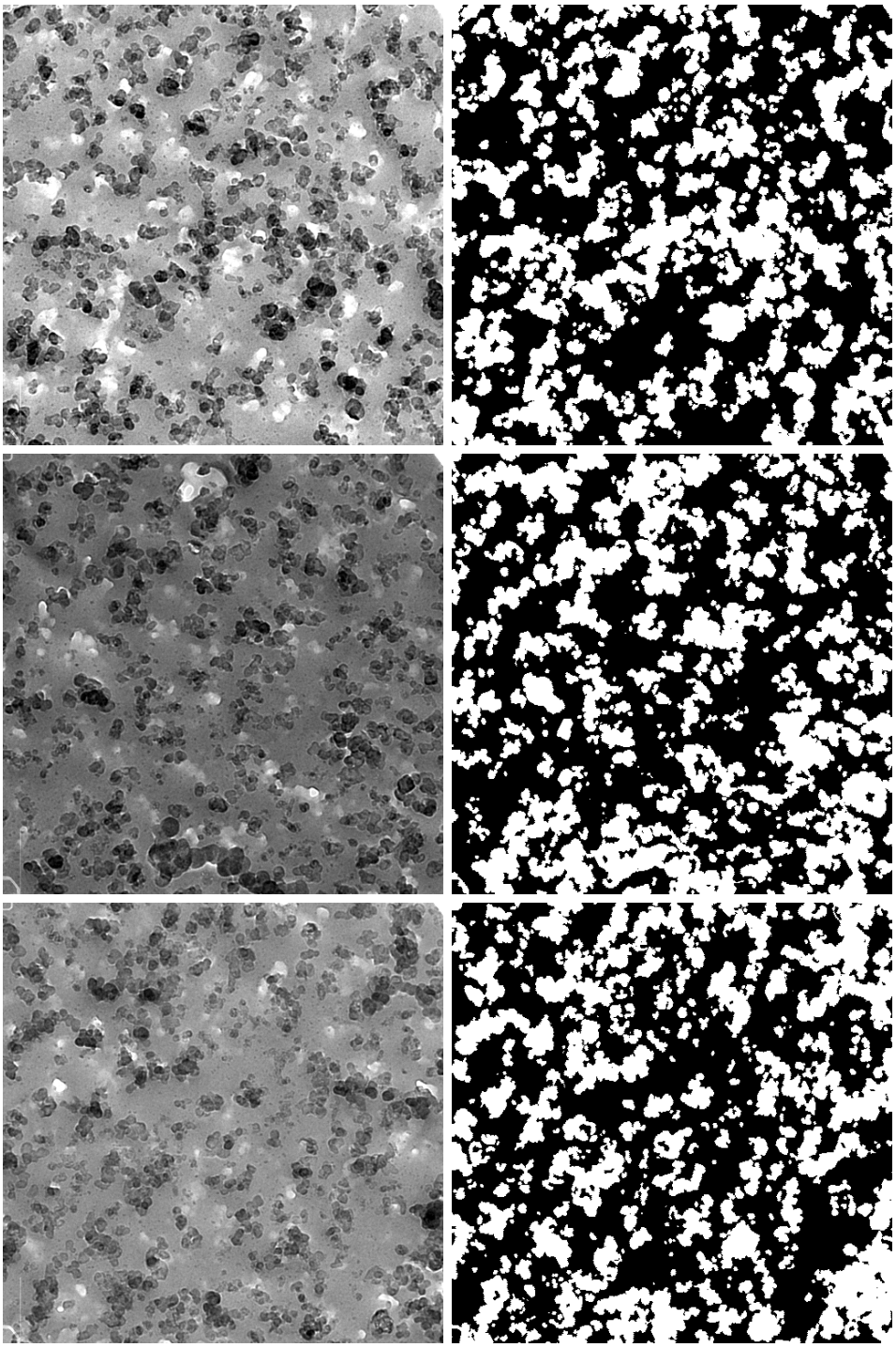
Mélange $E14\%$ (suite)



Mélange $E20\%$



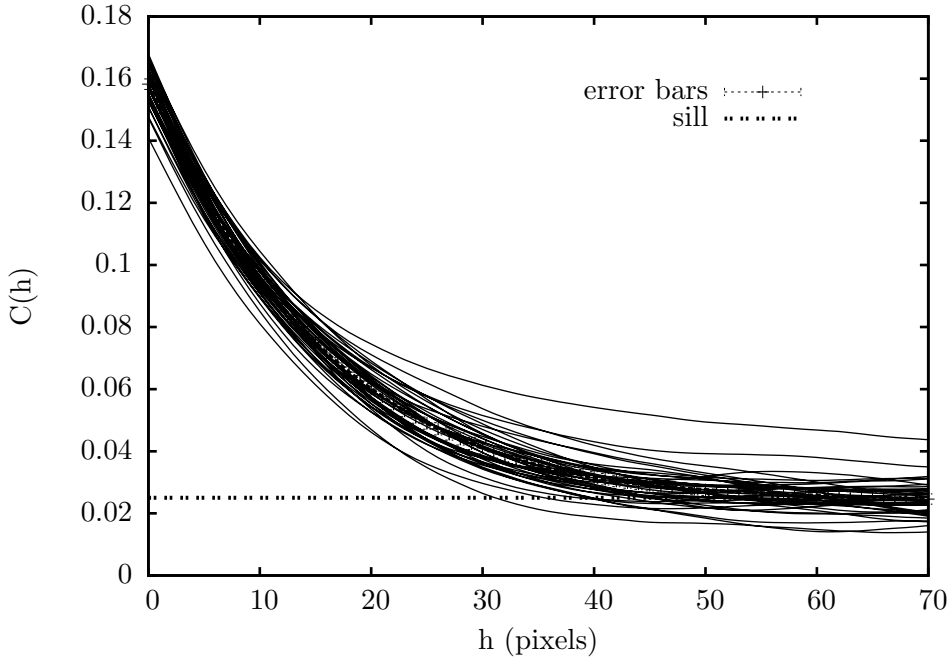
Mélange $E20\%$ (suite)



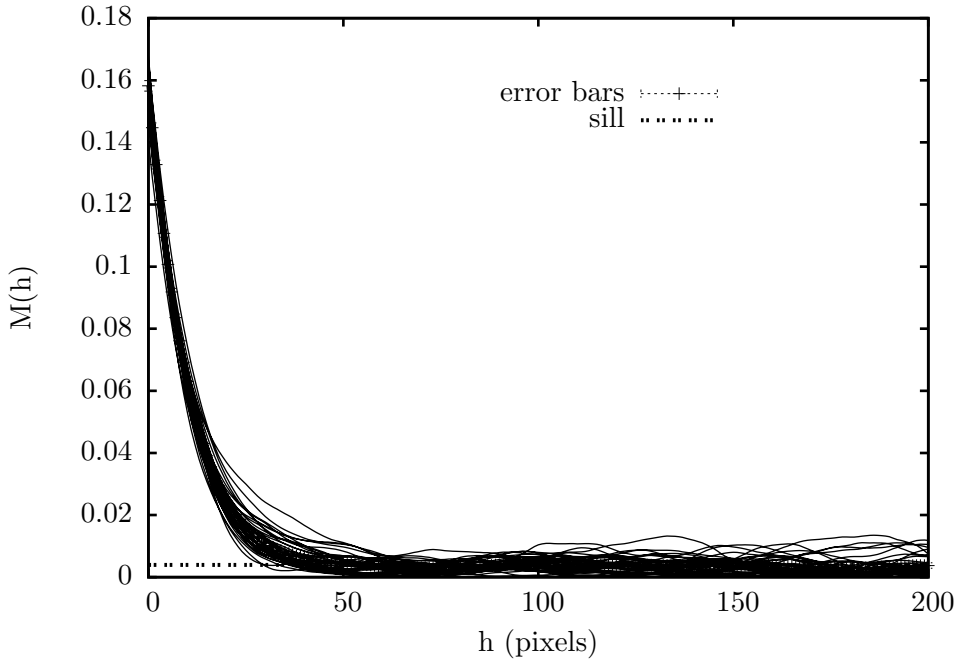
Annexe -C-

Moments statistiques

On présente ici les courbes de moments d'ordre deux et trois de l'ensemble des mélanges de l'étude.

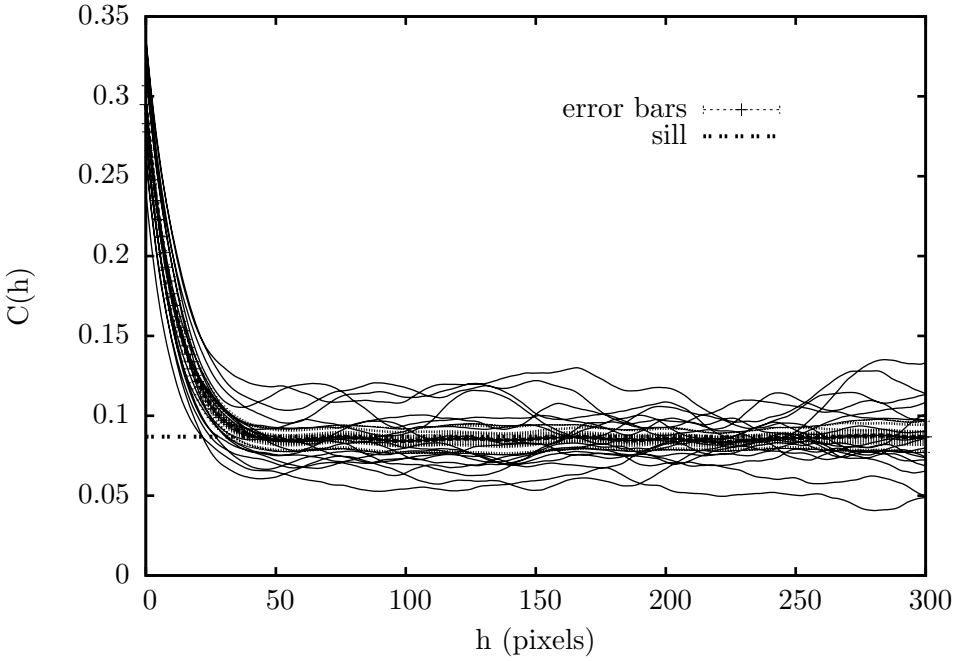


(a) Covariance.

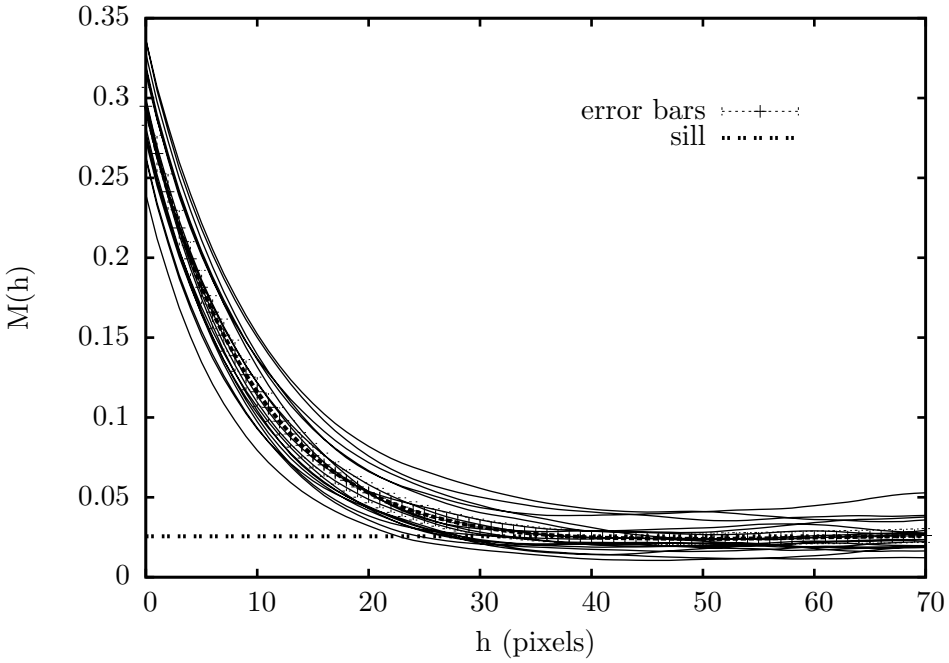


(b) Moment d'ordre trois.

Fig. C.1 – Moments statistiques de la série $A8\%$.

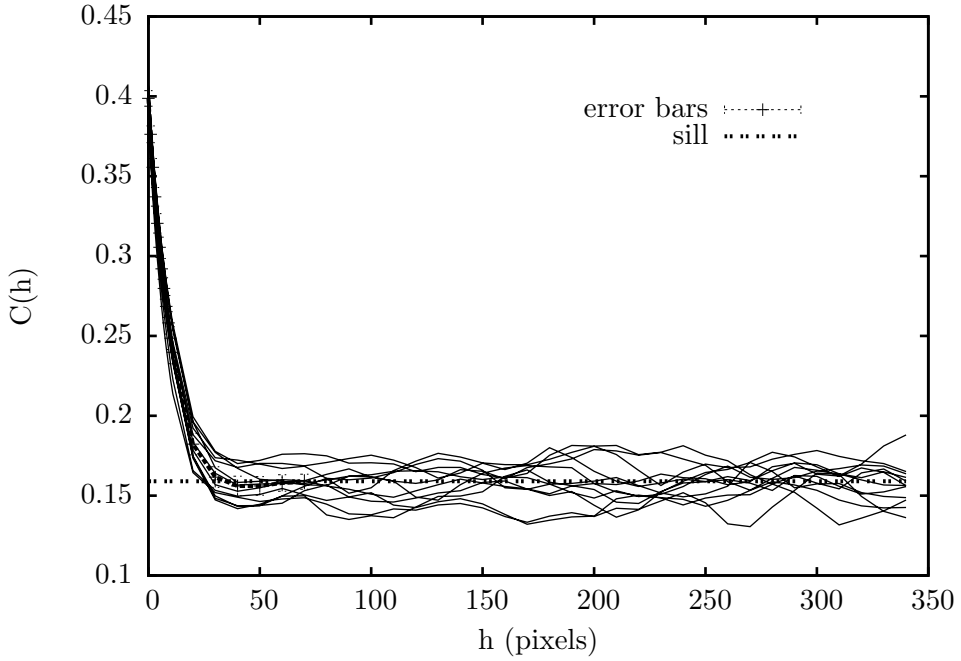


(a) Covariance.

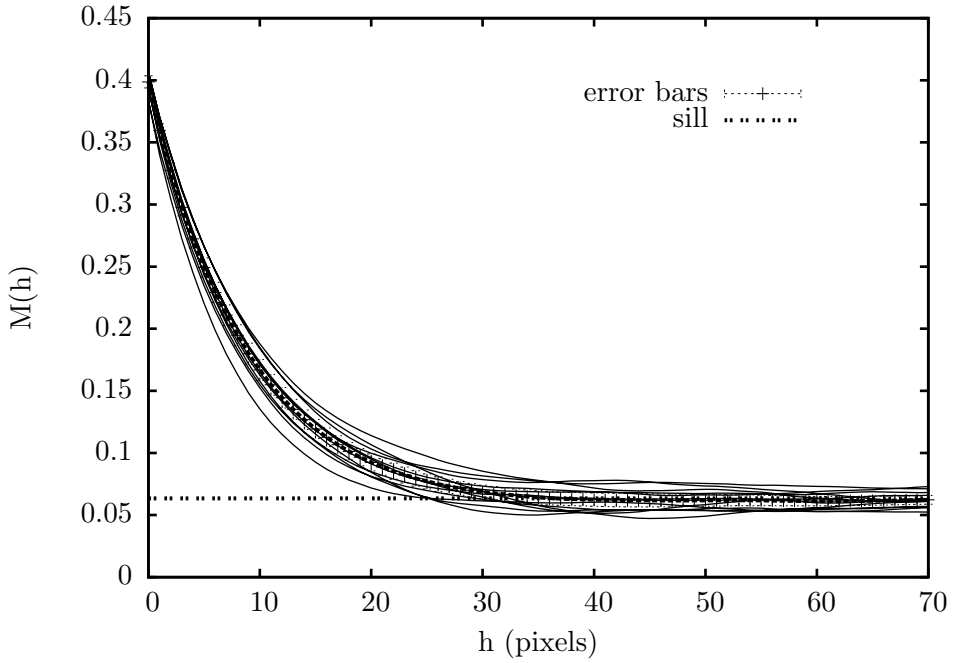


(b) Moment d'ordre trois.

Fig. C.2 – Moments statistiques de la série $A14\%$.

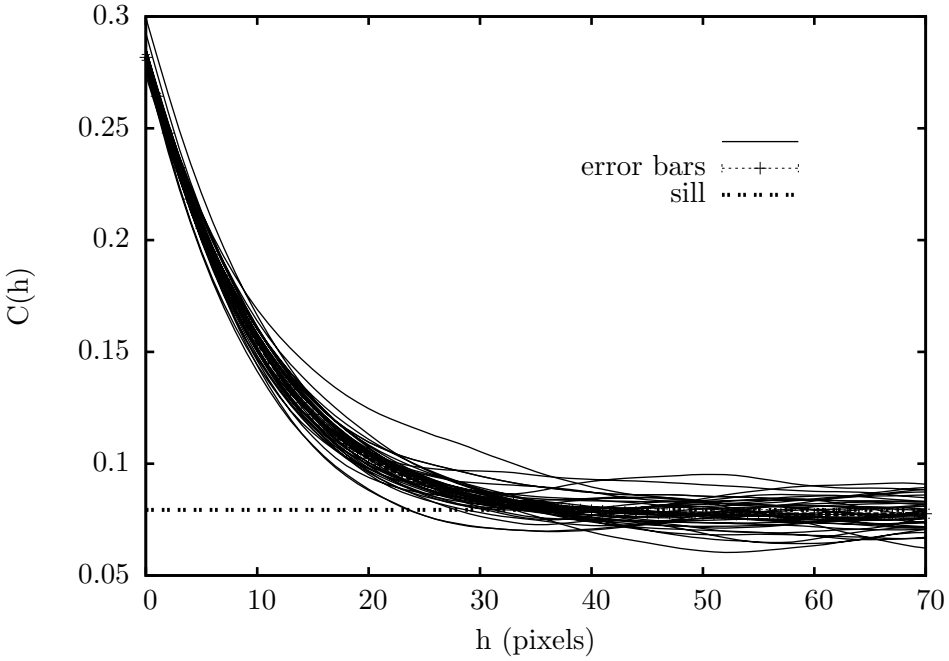


(a) Covariance.

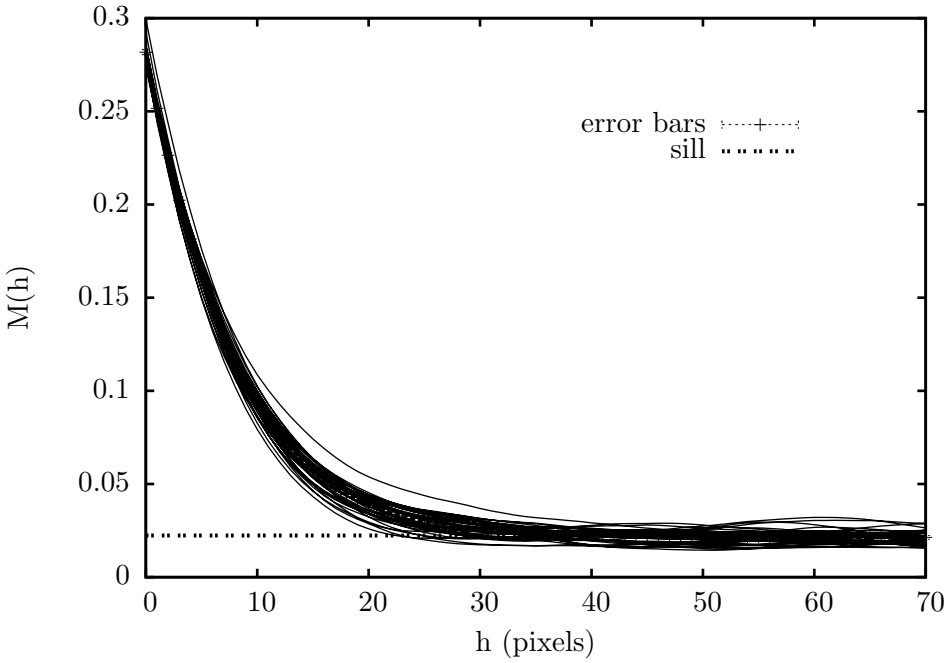


(b) Moment d'ordre trois.

Fig. C.3 – Moments statistiques de la série $A20\%$.

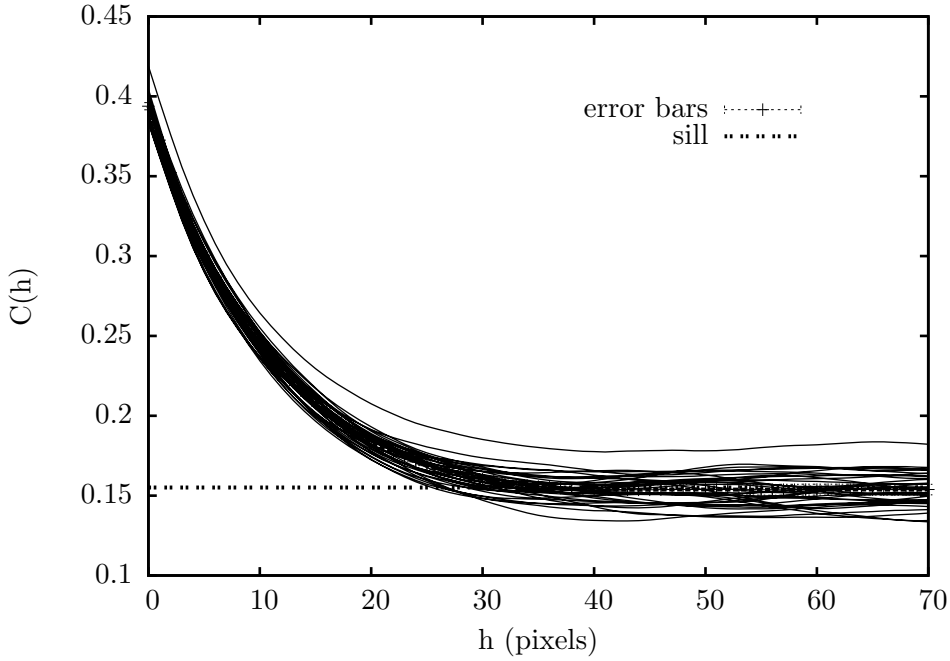


(a) Covariance.

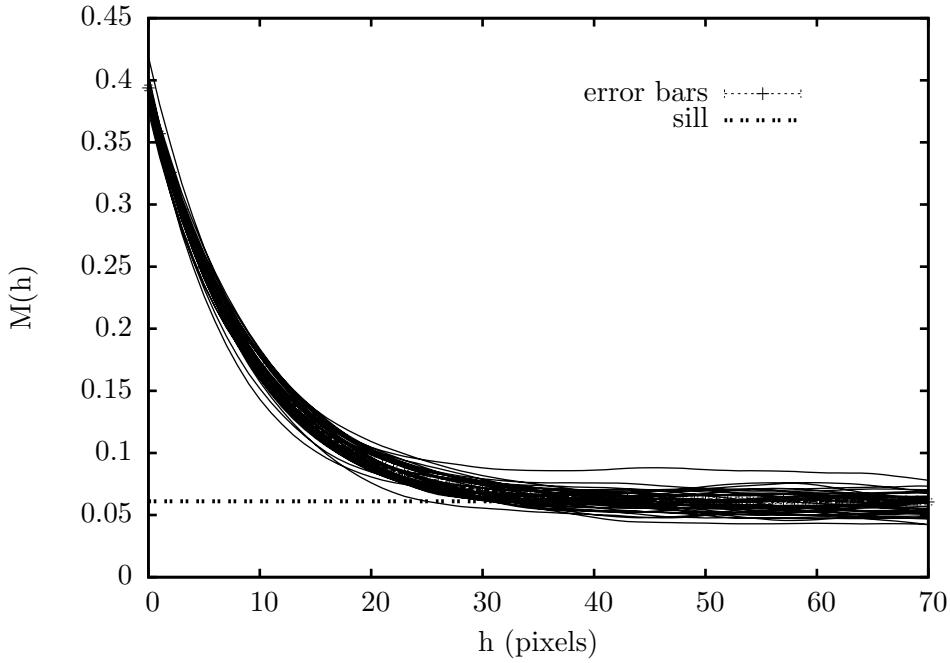


(b) Moment d'ordre trois.

Fig. C.4 – Moments statistiques de la série $B14\%$.

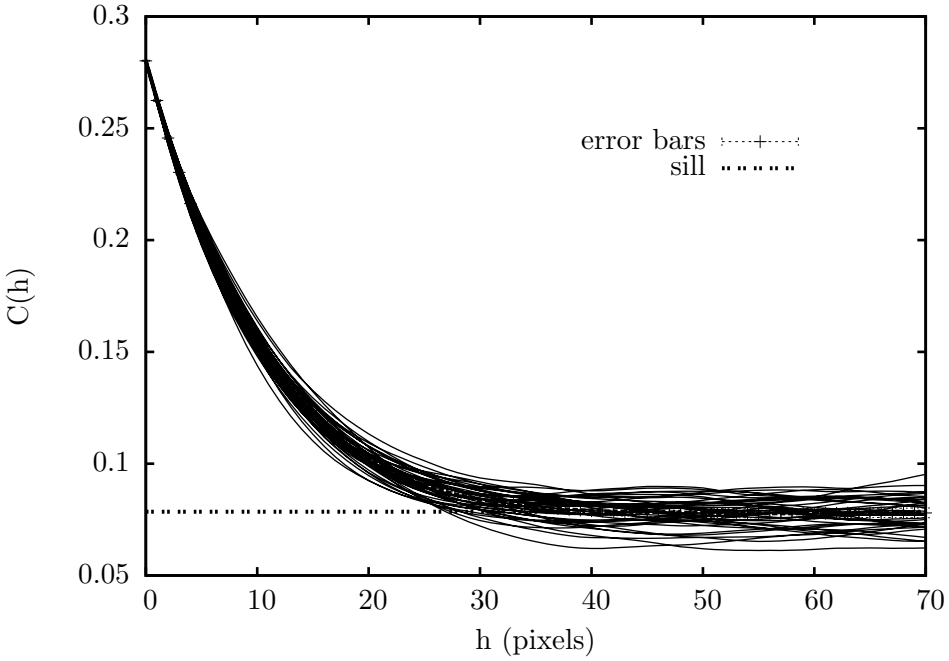


(a) Covariance.

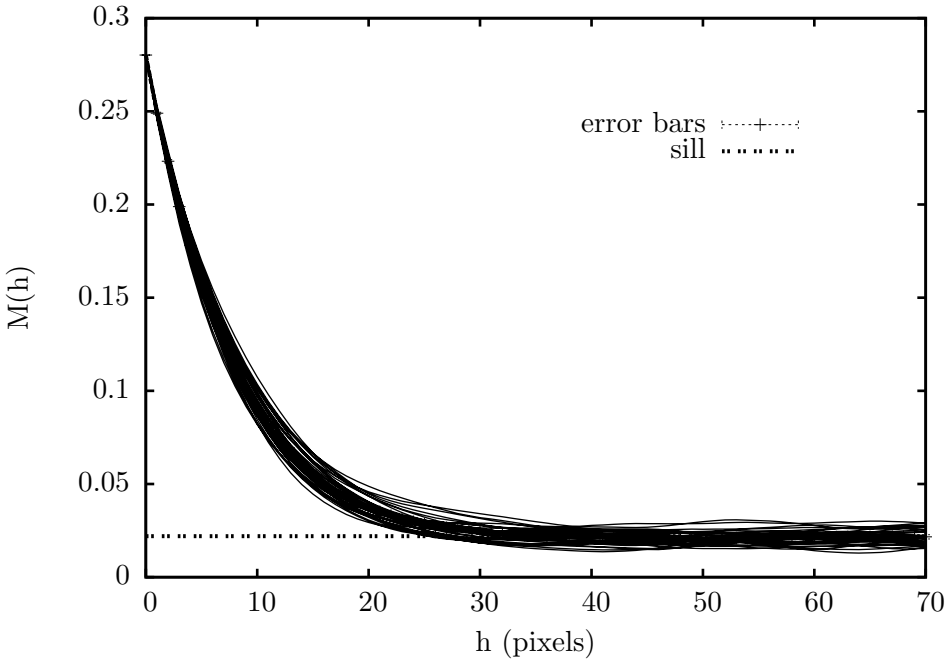


(b) Moment d'ordre trois.

Fig. C.5 – Moments statistiques de la série $B20\%$.

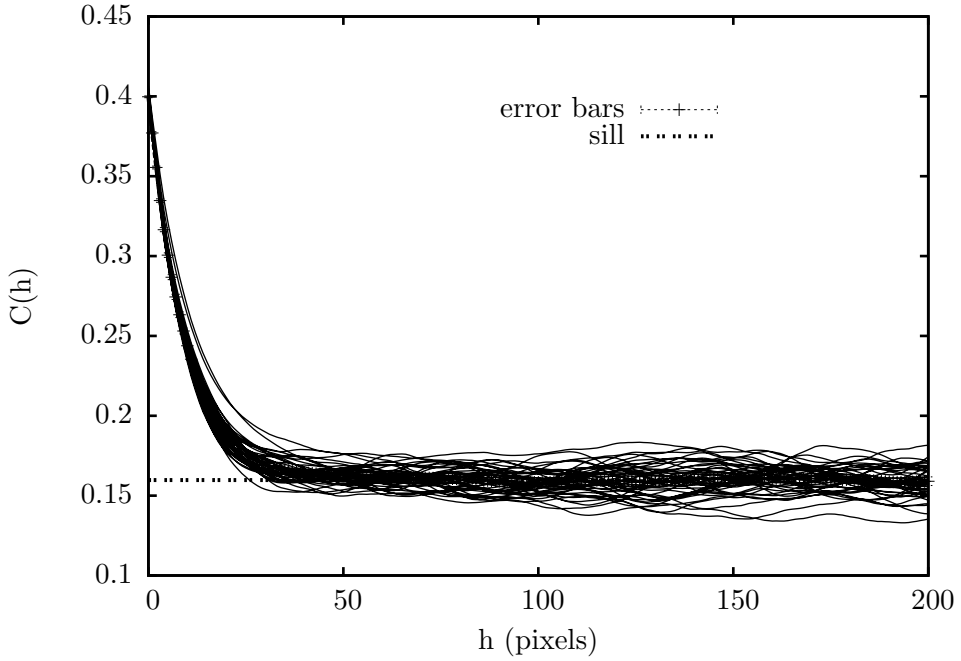


(a) Covariance.

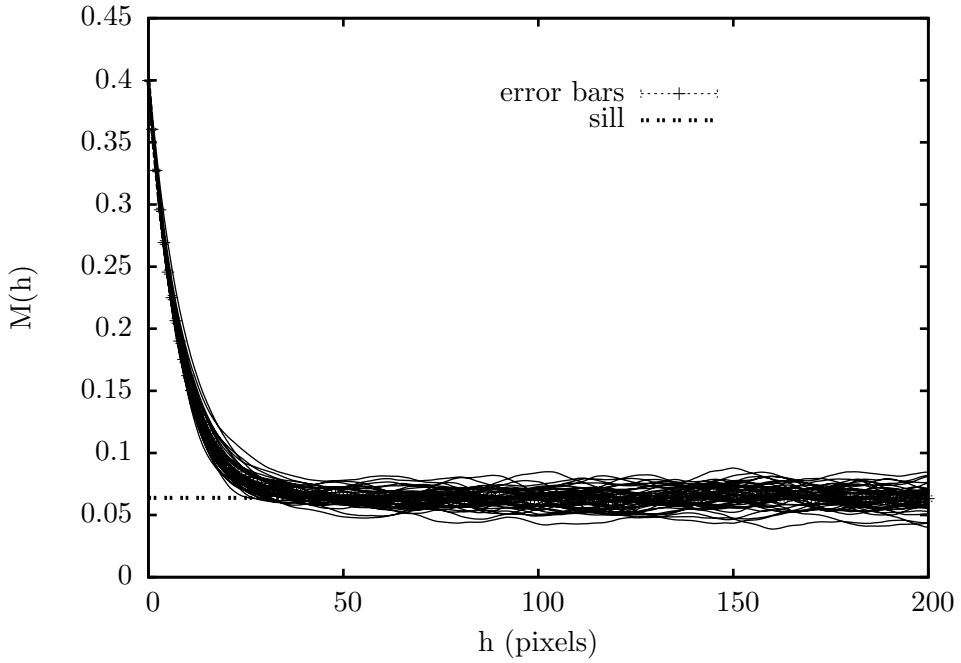


(b) Moment d'ordre trois.

Fig. C.6 – Moments statistiques de la série $C14\%$.

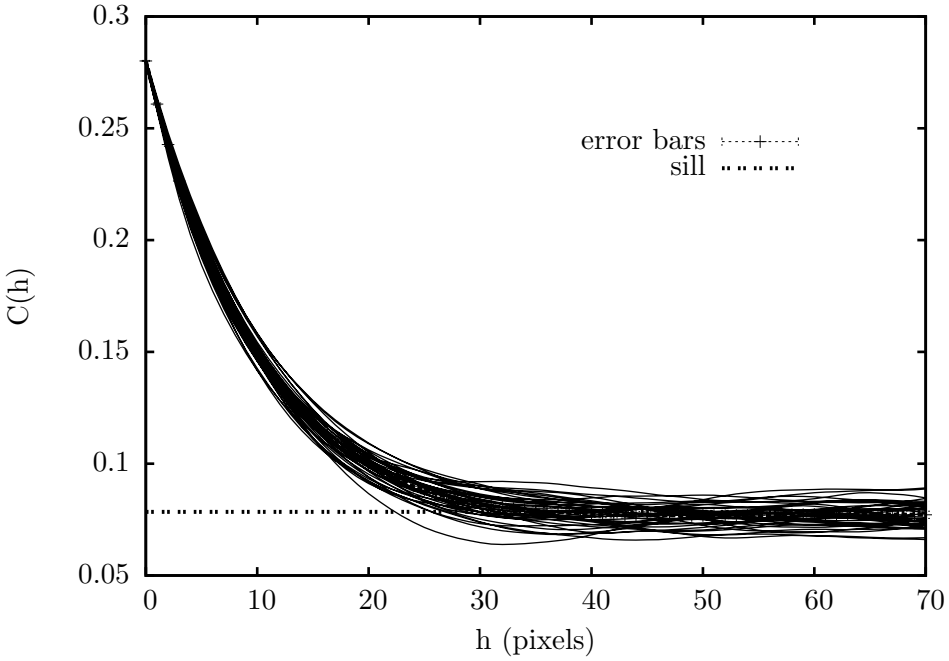


(a) Covariance.

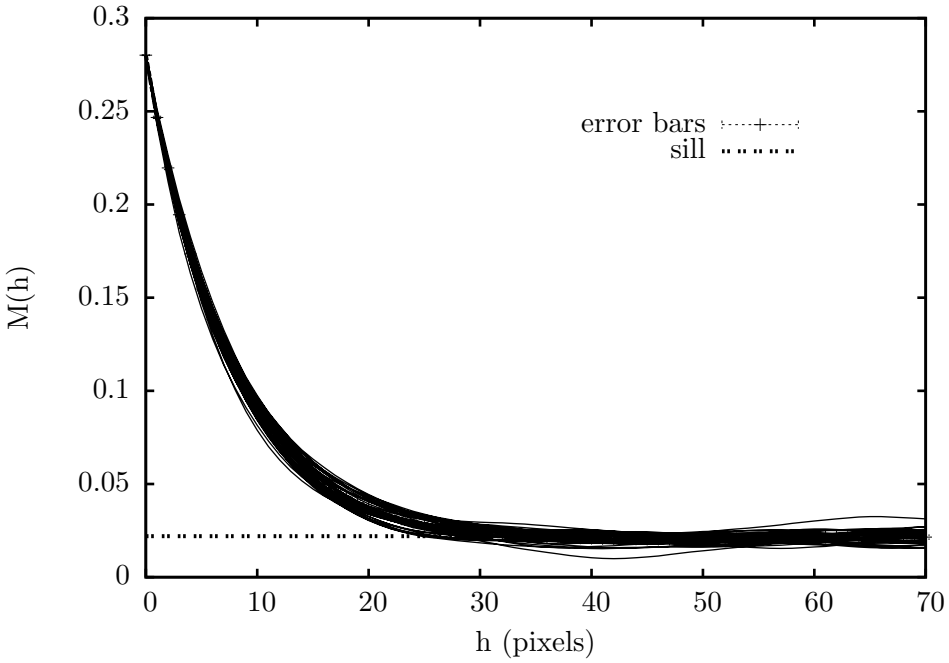


(b) Moment d'ordre trois.

Fig. C.7 – Moments statistiques de la série $C20\%$.

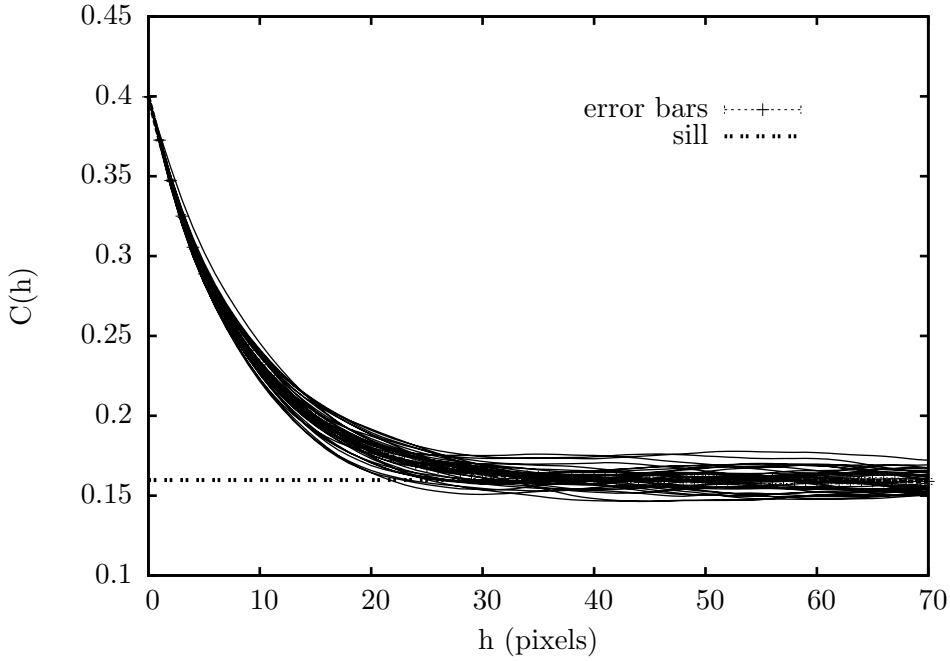


(a) Covariance.

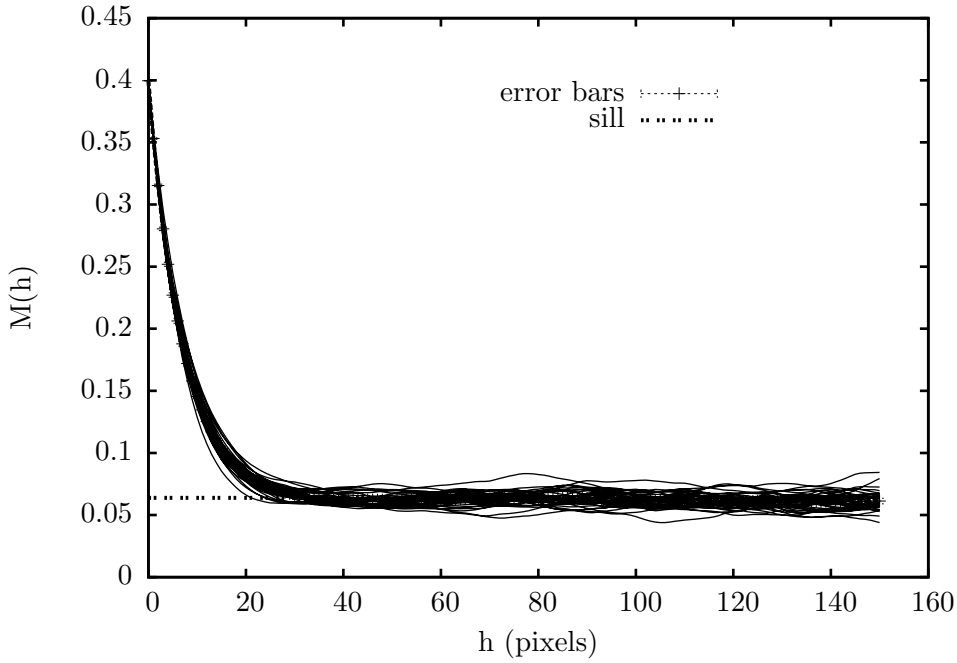


(b) Moment d'ordre trois.

Fig. C.8 – Moments statistiques de la série $E14\%$.



(a) Covariance.



(b) Moment d'ordre trois.

Fig. C.9 – Moments statistiques de la série $E20\%$.

Annexe -D-

Résultats d'identification

	$A8\%$	$A14\%$	$A20\%$	$B14\%$	$B20\%$	$C14\%$	$C20\%$	$E14\%$	$E20\%$
Inclusions R_i Vv_i	$21.34p$ $68.29nm$ 0.3540	28.13 $90nm$ 0.5192	$18.75p$ $60nm$ 0.5864	$16.25p$ $52.00nm$ 0.6633	$14.86p$ $47.55nm$ 0.4709	$13.87p$ $44.38nm$ 0.3966	$14.54p$ $46.53nm$ 0.4722	$13.43p$ $42.98nm$ 0.4638	$16.21p$ $51.87nm$ 0.5349
Exclusions R_e Vv_e	$34.74p$ $218.5nm$ 0.5131	$19.38p$ $62nm$ 0.2164	$13.39p$ $42.84nm$ 0.1992	$18.79p$ $60.13nm$ 0.5444	$27.41p$ $87.71nm$ 0.1007	$25.80p$ $82.56nm$ 0.2437	$5.0p$ $16.0nm$ 0.5816	$22.07p$ $70.62nm$ 0.3585	$7.595p$ $24.30nm$ 0.1983
Particules R_p $Vv_{p\oplus e}$	$3.0p$ $9.6nm$ 0.9330	$5p$ $16nm$ 0.72	$4p$ $12.8nm$ 0.8436	$3.0p$ $9.6nm$ 0.9311	$3.22p$ $10.30nm$ 0.9277	$3.0p$ $9.6nm$ 0.9339	$3.52p$ $11.26nm$ 0.8993	$3.0p$ $9.6nm$ 0.9364	$3.0p$ $9.6nm$ 0.9341
Vv_p	0.48	0.35	0.4351	0.4772	0.48	0.48	0.4632	0.48	0.48
Vv_{NC}	0.0827	0.1434	0.1997	0.1442	0.2030	0.1427	0.2060	0.1428	20.58

Fig. D.1 – Résultats d'ajustement analytique des paramètres de l'ensemble des mélanges de l'étude

	$A8\%$	$A14\%$	$A20\%$	$B14\%$	$B20\%$	$C14\%$	$C20\%$	$E14\%$	$E20\%$
particules R_p Vv_p	4p 12.8nm 0.68	9p 27nm 0.58	4p 21.00nm 0.75	7p 12.8nm 0.69	7p 22.4nm 0.6480	4p 12.8nm 0.61	6p 19.2 0.60	5p 16.00nm 0.57	6p 19.2nm 0.65
inclusions R_i Vv_i	18.36p 58.752nm 0.28	20p 64nm 0.35	9.4p 30nm 0.65	15.62p 49.984nm 0.53	16.41p 52.51nm 0.34	14.48p 46.34nm 0.33	18.07 57.824nm 0.45	15.12p 48.38nm 0.48	18.38p 58.82nm 0.66
exclusions R_e Vv_e	35.12p 112.384nm 0.60	17.82p 57nm 0.2702	18.75p 60nm 0.60	21.94p 70.208nm 0.63	50p 160nm 0.0728	23.70p 75.83nm 0.30	5.27p 16.87nm 0.28	22.34p 71.50nm 0.50	14.89p 47.65nm 0.53
Vv_{NC}	0.0762	0.1469	0.1956	0.1353	0.2043	0.1409	0.1944	0.1368	0.2016
erreurs covariance	0.004	0.017	0.009	0.014	0.038	0.014	0.041	0.013	0.004
erreurs 3rd moment	0.002	0.008	0.004	0.006	0.016	0.005	0.016	0.006	0.002

Tab. D.1 – Résultats d'optimisation des paramètres de l'ensemble des mélanges de l'étude

Annexe -E-

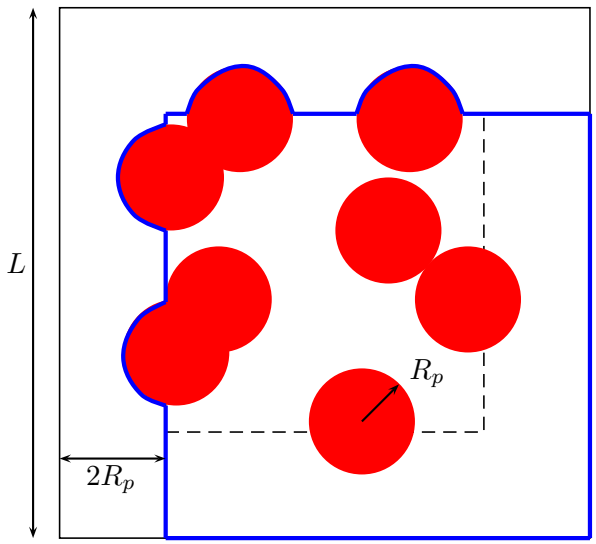
Méthode de périodisation d'un maillage d'une microstructure aléatoire

On propose de voir le problème de périodicité différemment en ne cherchant pas à tout prix à conserver des faces du domaine de la simulation planes mais plutôt à décrire entièrement les sphères qui intersectent les faces du cube. On retrouve alors l'empreinte de la sphère sur la face homologue. Avec cette solution, on peut tout à fait utiliser la technique de translation des faces maillées, utilisée dans le chapitre VI pour la cellule élémentaire tétrakaidécaédrique, sans risquer d'altérer la connexité des éléments sur la face.

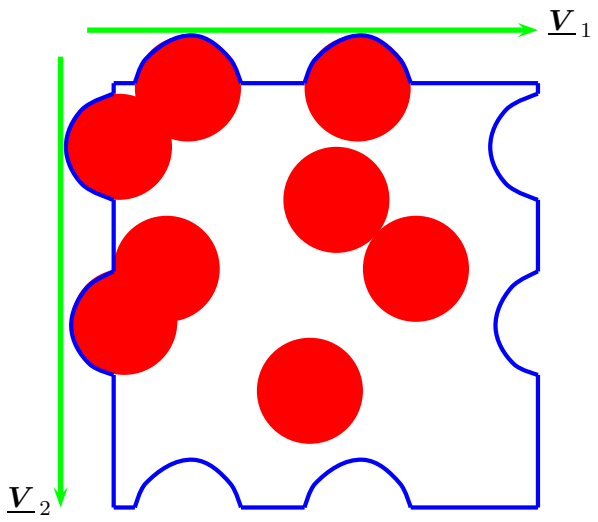
On choisit d'illustrer la méthode en deux dimensions pour plus de clarté. On implante un schéma booléen de sphères de rayon constant R_p dans un carré dessiné en pointillés sur la figure E.1(a) et de longueur $L - 4R_p$. La simulation résultante se construit en élargissant le domaine à un carré de longueur $L - 2R_p$ dessiné en bleu sur la figure E.1(a). Cette étape d'élargissement n'affecte que peu la morphologie de la microstructure quand le volume simulé est assez grand.

Après avoir maillé l'interface de cette microstructure, on périodise le maillage par la méthode de translation selon les vecteurs de périodicité ici V_1 et V_2 (figure E.1(b)). En procédant ainsi, on s'affranchit des problèmes de connexité du maillage lié à l'intersection des faces maillées translatées avec les sphères de la simulation. Néanmoins on ne peut malheureusement pas, avec cette méthode, gérer les phénomènes de percolation.

Les figures E.2(a), E.2(b) et E.2(c) présentent le cas d'un volume contenant six sphères. Cette technique est actuellement en cours de validation.

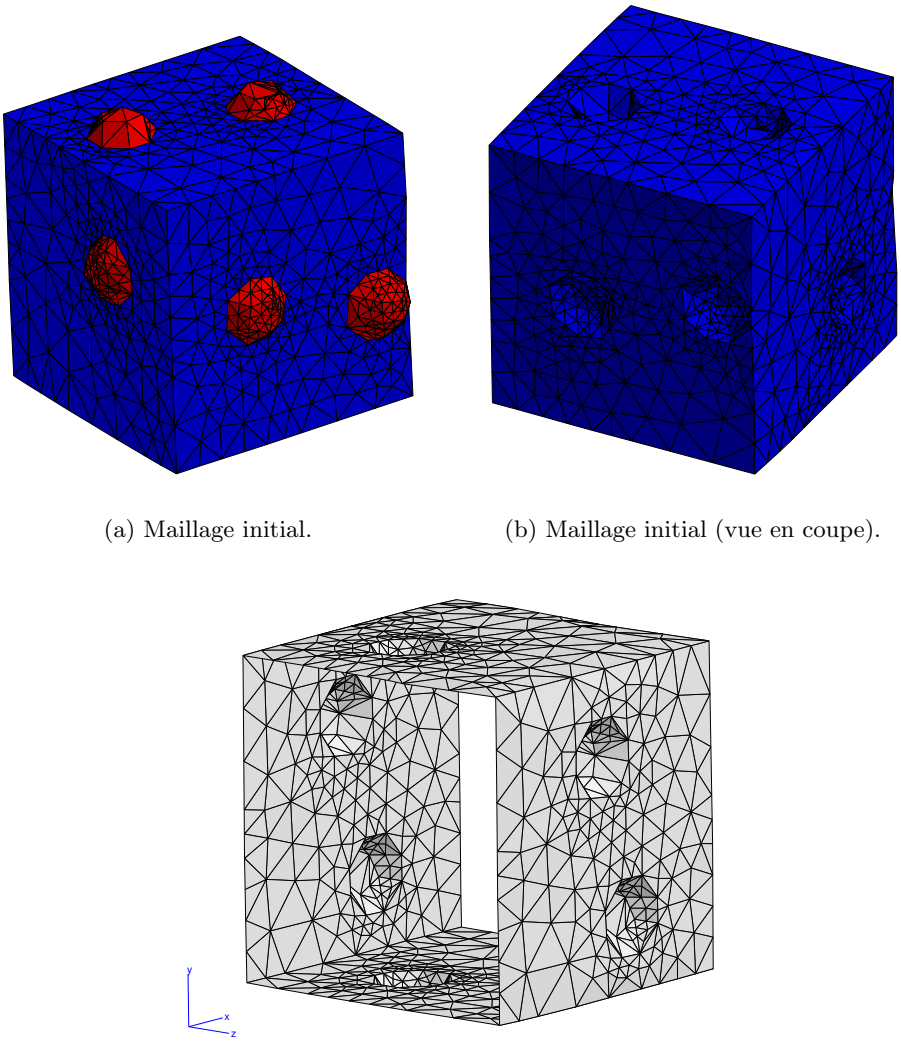


(a) Simulation du schéma Booléen.



(b) Périodisation du maillage.

Fig. E.1 – Méthode de périodisation pour le schéma Booléen.



(a) Maillage initial.

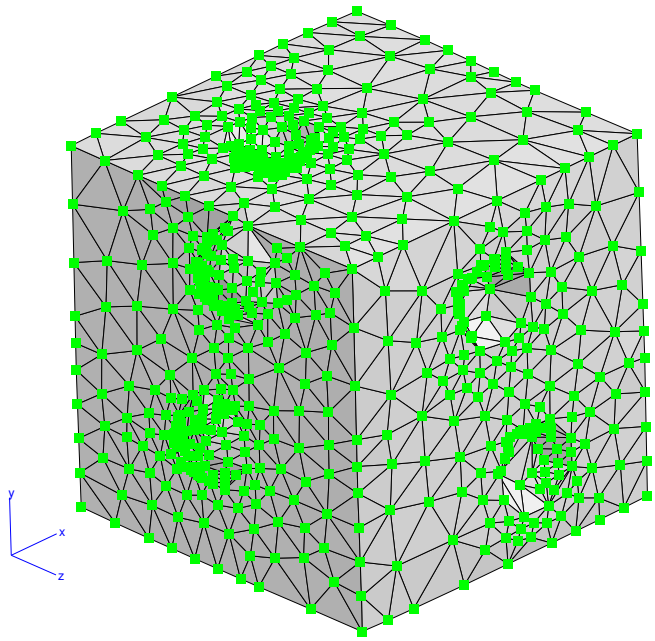
(b) Maillage initial (vue en coupe).

(c) Translation de l'une des face du cube.

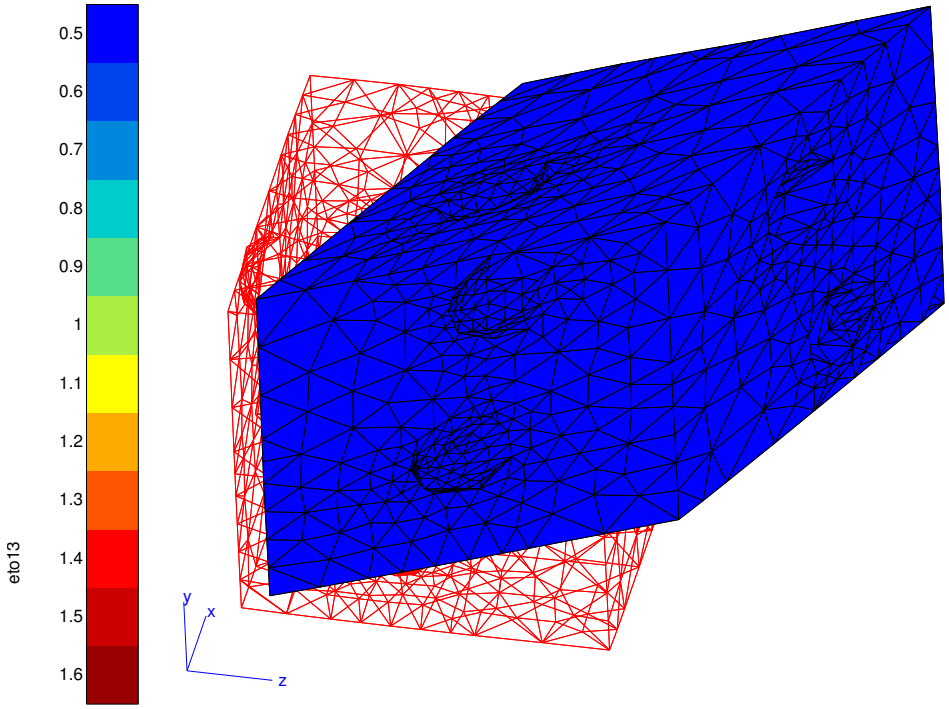
Fig. E.2 – Méthode de périodisation de maillage.

On vérifie la périodicité du maillage, comme dans le cas de la cellule tétrakaïdécaédrique, par la mesure d'une erreur qui doit prendre la valeur nulle. L'erreur calculée est la différence entre la norme du vecteur reliant deux nœuds homologues et la norme du vecteur de périodicité. En complément pour vérifier la périodicité du maillage, on peut effectuer un calcul pérodique en cisaillement simple ($\varepsilon_{13} = 0.5$) pour lequel les champs sont uniformes dans le cas où les charges et la matrice sont constituées du même matériau. Le champ de déformation doit alors être homogène.

La figure E.3(a) présente les nœuds sur lesquels les conditions de périodicité sont appliquées, on note qu'il faut prendre en compte tous les nœuds des faces comprenant les nœuds des empreintes des sphères. La figure E.3(b) présente le champ de déformation ε_{13} qui est ici homogène confirmant la périodicite du maillage.



(a) Surface des conditions limites.



(b) Déformation ε_{13} et maillage initial.

Fig. E.3 – Calcul mécanique de vérification de la périodicité du maillage.